



**Universidade de Aveiro**

**Ano 2016**

Departamento do Ambiente e Ordenamento

**João Gomes Cardoso**

**Estudo do Aerossol (poeira do Sara) na região de Cabo Verde**



**João Gomes Cardoso**

## **Estudo do Aerossol (poeira do Sara) na região de Cabo Verde**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências e Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Casimiro A. Pio, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Maria do Carmo Freitas, investigadora reformada do Instituto Tecnológico e Nuclear - Instituto Superior Técnico.

Tese desenvolvida no âmbito do projeto CV-DUST intitulado “Aerossóis atmosféricos em Cabo Verde: caracterização sazonal da composição, fontes e transporte”, financiado pela FCT através do PTDC/AACCLI/100331/2008, FCOMP-01-0124-FEDER-008646.

Dedico esta tese aos meus pais como sinal de eterna gratidão, aos meus filhos pela inspiração e à minha esposa pela companhia.

## O júri

Presidente

**Prof.<sup>a</sup> Doutora Anabela Botelho Veloso**  
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

Vogais

**Prof. Doutor Casimiro Adrião Pio**  
Professor Catedrático, Universidade de Aveiro

**Prof.<sup>a</sup> Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes**  
Professora Associada, Universidade de Aveiro

**Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria da Conceição Machado Alvim Ferraz**  
Professora Auxiliar com Agregação aposentada, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto

**Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria João Tavares da Costa**  
Professora Auxiliar, Universidade de Évora

**Doutora Susana Marta Almeida**  
Investigadora Auxiliar, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

## **agradecimentos**

Agradeço a Deus pelas oportunidades concedidas na vida e que me conduziram a esta fase da caminhada académica e profissional.

Aos meus pais Eugénio (Lulu) Cardoso e Arminda (Fernandinha) Gomes Correia por terem lançado os alicerces sobre os quais a minha vida vem se edificando.

Aos meus filhos Joel e Joelma, à minha esposa Paulina e aos demais familiares pela presença constante (ainda que muitas vezes fisicamente distantes) e pelo carinho e amizade que tanto me ajudaram nos momentos de alguma angústia. Agradecimentos especiais à “tia” Linda pela atenção dedicada aos meus filhos durante as minhas ausências.

Ao Professor Casimiro Pio, o meu sincero agradecimento pela oportunidade da inserção no projeto CV-Dust, pela orientação geral do trabalho e pelo apoio, incentivo e atenção dedicada à minha tese.

À Doutora Maria do Carmo Freitas pela disponibilidade em co-orientar a minha tese.

À Professora Teresa Nunes e aos colegas do laboratório do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, especialmente ao Alexandre Caseiro e ao Danilo Custódio pela colaboração prestada nas análises das amostras.

A todos os membros do projeto de investigação CV-Dust, nomeadamente à Susana Almeida, pelo trabalho realizado e que muito contribuiu para o desenvolvimento desta tese de Doutoramento.

Ao Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro pelo acolhimento e disponibilidade de meios; aos parceiros do projeto de investigação CV-Dust, nomeadamente à Universidade de Cabo Verde e ao Instituto Tecnológico e Nuclear pelos recursos disponibilizados; ao Instituto de Meteorologia e Geofísica de Cabo Verde, especialmente ao seu Administrador Delegado, Eng<sup>o</sup> Francisco Correia, pela disponibilização de espaço para instalação dos equipamentos e por toda colaboração prestada durante a campanha realizada na Cidade da Praia em 2011.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pela concessão da bolsa (ref. SFRH/BD/61051/2009) que serviu de suporte ao meu doutoramento e à Universidade de Cabo Verde pelas licenças de serviço.

Aos colegas e amigos, nomeadamente à Sandra Freire, à Maria dos Anjos Lopes e ao Mário Lima pela companhia em Aveiro, durante a formação.

## palavras-chave

aerossol atmosférico, poeira mineral, deserto do Sara, Cabo Verde

## resumo

No âmbito do projeto CV-DUST foi desenvolvida uma campanha de medição do aerossol atmosférico na Cidade da Praia (14° 55' N, 23°29' W), de janeiro de 2011 a janeiro de 2012. A concentração do aerossol foi determinada com base no método gravimétrico, com a amostragem feita em termos de PM10 e em frações granulométricas, usando impactores. Complementarmente, foi usado um contador ótico de partículas que permite a monitorização em contínuo e a classificação do número de partículas em 31 frações de tamanho na gama entre 0,25 e 32 µm. A composição química do aerossol foi determinada com incidência nos seguintes componentes: iões inorgânicos solúveis em água ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ), carbonato total, elementos maioritários da crosta (Si, Na, Al, Fe, Ca, Mg, K, Ti e Mn) e elementos vestigiais (Ba, Zn, Zr, Pb, Cu, Ce, Ni, Cr, V, Co, Sc, As, Sm e Sb), assim como a fração carbonácea (carbono elementar – EC e o carbono orgânico - OC).

Durante a campanha, a concentração de PM10 apresentou uma grande variabilidade temporal, com valores médios (à escala diária) situados entre 10 µg/m<sup>3</sup> e 507 µg/m<sup>3</sup>, sendo a concentração média anual estimada em cerca de 59 µg/m<sup>3</sup>. As concentrações mais elevadas (tipicamente acima dos 100 µg/m<sup>3</sup>) foram registadas durante os eventos de poeira proveniente do Norte de África, sendo os mais intensos observados nos meses de janeiro, fevereiro e dezembro de 2011. Os registos do contador ótico, feitos em intervalos de 5 min, revelaram que durante os eventos de poeira as concentrações médias horárias das partículas PM10 e PM2.5 podem ultrapassar os 700 µg/m<sup>3</sup> e 200 µg/m<sup>3</sup>, respetivamente. Com base nos resultados do método ótico, as contribuições das frações granulométricas PM1, PM(1-2.5) e PM(2.5-10) para a massa de PM10 foram estimadas em cerca de 11 %, 28 % e 61 %, respetivamente.

A composição química do aerossol varia consideravelmente ao longo do ano e revela a predominância das partículas minerais e do sal marinho. Com base em cálculos do balanço mássico das espécies químicas, as contribuições dos dois constituintes maioritários para a massa de PM10 foram estimadas em cerca de 47 % (partículas minerais) e 17 % (sal marinho). O aerossol secundário ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e fração não marinha do  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e o aerossol carbonáceo (EC + OC) contribuem cada um com cerca de 4 % e 3 %, respetivamente. A fração mássica restante (cerca de 29 %), corresponde aos constituintes não analisados, podendo a água ser a mais importante neste grupo. A análise química das amostras segregadas por tamanho revela a seguinte composição para as partículas PM1, PM(1-2.5) e PM(2.5-10): 5,2, 11,8 e 20,7 % (constituintes do sal marinho); 8,6, 3,7 e 3,1 % (iões secundários); 8,9, 1,5 e 1,3 % (EC + OC).

## keywords

atmospheric aerosol, mineral dust, Sahara desert, Cape Verde

## abstract

Within the CV-DUST research project a field campaign was developed in Praia (14 ° 55 'N, 23 ° 29 'W) between January 2011 and January 2012. Aerosol concentration was quantified based on the gravimetric method, with sampling done in terms of PM<sub>10</sub> and in size fractions using impactors. An optical particle counter was also used, which allows the continuous monitoring of the number of particles and their classification in 31 size class ranging between 0.25 and 32 µm. Chemical composition of samples was determined by focusing on the following components: inorganic ions soluble in water (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>), total carbonate, elemental species (Si, Na, Al, Fe, Ca, Mg, K, Ti and Mn, Ba, Zn, Zr, Pb, Cu, Ce, Ni, Cr, V, Co, Sc, The Sm and Sb), and carbonaceous fraction (elemental carbon - EC and organic carbon - OC).

Throughout the campaign, PM<sub>10</sub> concentration shows a great variability, with daily mean values ranging between 10 and 507 µg/m<sup>3</sup>, the annual average concentration rounding 59 µg/m<sup>3</sup>. Higher concentrations (typically above 100 µg/m<sup>3</sup>) were registered during the dust events originated from North Africa (Saharan desert), the most intense observed in January, February and December 2011. Optical particle counter records made at 5 min intervals show that during the dust events the hourly average concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles can exceed 700 µg/m<sup>3</sup> and 200 µg/m<sup>3</sup>, respectively. Estimations based on the optical measurements reveal that the average contributions of particles size fractions PM<sub>1</sub>, PM(1-2.5) and PM(2.5-10) to PM<sub>10</sub> mass were around of 11 %, 28 % and 61 %, respectively.

Chemical composition of the aerosol varies considerably throughout the year and reveals the predominance of mineral particles and sea salt. Basing on chemical mass balance calculations, the contributions of these two main constituents were estimated in 47 % (mineral particles) and 17 % (sea salt). Secondary aerosols (represented by NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and non sea salt fraction of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and carbonaceous aerosols (EC + MO with MO = 1.6 x OC) contribute each one to about 4 % and 3 %, respectively. The remained mass fraction (around 29 %) is composed by non analysed species, but the contribution of water can be important. Chemical size resolution of the samples reveals the following composition for PM<sub>1</sub>, PM(1-2.5) and PM(2.5-10) particles: 5.2 %, 11.8 % and 20.7 % (sea salt constituents); 8.6 %, 3.7 % and 3.1 % (secondary inorganic ions); 8.9 %, 1.5 % and 1.3 % (EC + OC).

## ÍNDICE GERAL



Índice Geral .....	i
Índice de Tabelas.....	iv
Índice de Figuras .....	vi
Siglas/abreviaturas e Símbolos .....	x
Siglas e Abreviaturas.....	xi
Símbolos dos Elementos e Fórmulas químicas.....	xiii
I. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Contexto Geral da Tese .....	2
1.2 Objetivos da Tese e Tarefas .....	6
1.3 Estrutura da Tese .....	8
II. A POEIRA MINERAL NO AMBIENTE.....	9
2.1 Ciclo da Poeira Mineral no Ambiente .....	10
2.1.1 Introdução .....	10
2.1.2 Emissão da Poeira Mineral para a Atmosfera .....	12
2.1.3 Transporte Atmosférico da Poeira Mineral.....	22
2.1.4 Deposição da Poeira Mineral .....	28
2.2 Composição e Propriedades da Poeira Mineral na Atmosfera .....	31
2.2.1 Introdução .....	31
2.2.2 Composição Química da Poeira Mineral .....	32
2.2.3 Distribuição por tamanho das partículas do aerossol.....	34
2.2.4 Propriedades óticas da poeira mineral .....	39
2.3 Efeitos da Poeira Mineral no Ambiente e na Saúde.....	42
2.3.1 Introdução .....	42
2.3.2 Efeitos da poeira mineral no sistema climático .....	44
2.3.3 Redução da visibilidade atmosférica.....	48
2.3.4 Efeitos da poeira mineral na saúde humana.....	50
III. CARATERIZAÇÃO DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO EM CABO VERDE.....	53
3.1 Introdução .....	54
3.2 Caraterização da região de estudo – arquipélago de Cabo Verde.....	55
3.3 Procedimento Experimental .....	57
3.3.1 Recolha do Aerossol Atmosférico .....	58
3.3.2 Medições em Contínuo do Aerossol Atmosférico.....	64
3.3.3 Análise gravimétrica dos filtros amostrados .....	69
3.3.4 Análise da composição química das amostras .....	70
3.4 Análise e Processamento dos Dados.....	76
3.4.1 Introdução .....	76

3.4.2	Simulação das trajetórias das massas de ar .....	78
3.4.3	Análise Multivariada dos Dados .....	83
3.4.4	Balanço de massa dos filtros amostrados .....	92
3.4.5	Medições do contador ótico de partículas.....	99
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	103
4.1	Caraterização Gravimétrica do Aerossol Amostrado .....	104
4.1.1	Concentração Mássica do Aerossol.....	104
4.1.2	Distribuição por tamanho das partículas .....	109
4.2	Caraterização Química do Aerossol .....	121
4.2.1	Iões inorgânicos solúveis em água (IISA).....	122
4.2.2	Carbono elementar e carbono orgânico .....	134
4.2.3	Elementos Metálicos .....	137
4.3	Balanço mássico dos constituintes do aerossol .....	142
4.4	Distribuição por tamanho dos constituintes do aerossol .....	152
4.5	Avaliação da Contribuição das Fontes .....	159
4.5.1	Análise por Componentes Principais.....	160
4.5.2	Fatorização de Matrizes Positivas .....	164
4.6	Avaliação da Qualidade do Ar na Cidade da Praia .....	172
V.	CONCLUSÕES.....	179
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	183
	Bibliografias .....	184
	Sítios web (URL) .....	204
	ANEXOS .....	I

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II-1:	Valores de velocidade limite de fricção apresentados na literatura. ....	16
Tabela II-2:	Estimativas de emissão da poeira mineral a nível global e para o Norte de África (*). .....	21
Tabela II-3:	Estimativas de emissão da poeira mineral em algumas regiões do Sara. ....	21
Tabela II-4:	Estimativas da deposição da poeira mineral. ....	30
Tabela II-5:	Composição média da crosta terrestre (% mássica). .....	33
Tabela III-1:	Equipamentos, tipo e quantidade dos filtros, parâmetros medidos e métodos de medição. ....	62
Tabela III-2:	Perfis de separação por tamanho das partículas do aerossol com base nos impactores. ....	63
Tabela III-3:	Ponderação de alguns compostos para o balanço de massa. ....	93
Tabela III-4:	Razão média $\text{Na}^+/\text{ião}$ nas amostras CV-Dust e no sal marinho, com as quantidades de cada ião expressas em termos de <i>massa equivalente</i> . ....	95
Tabela IV-1:	Concentração de aerossol recolhido pelos amostradores (valores em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). ....	104
Tabela IV-2:	Períodos de poeira na Cidade da Praia e concentrações médias de $\text{PM}_{10}$ . ....	107
Tabela IV-3:	Concentrações médias anuais de partículas deduzidos com base nas medições do GRIMM. ....	112
Tabela IV-4:	Concentração média ( $C_m$ ), desvio padrão ( $Desv.$ ) e intervalo de variação das concentrações dos constituintes do aerossol na Cidade da Praia em 2011. ....	121
Tabela IV-5:	Balanço iónico relativo às frações granulométricas do impactor Hi-Vol para as diferentes classes de amostras. ....	131
Tabela IV-6:	Valores médios e intervalos de variação das concentrações dos grupos de constituintes e respetivas contribuições para a massa de $\text{PM}_{10}$ . ....	143
Tabela IV-7:	Valores médios de concentração e distribuição dos iões inorgânicos solúveis em água pelas frações marinha e não marinha. ....	147
Tabela IV-8:	Concentrações médias (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) das espécies nas amostras do impactor Hi-Vol. .....	152
Tabela IV-9:	Perfil dos Componentes Principais para as concentrações elementares, iões solúveis em água, EC, OC e fração insolúvel em água relativa aos elementos S, K, Mg e Ca. .....	161
Tabela IV-10:	Composição dos fatores correspondentes às fontes contribuidoras para a concentração do aerossol nas amostras $\text{PM}_{10}$ . ....	165

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-1:	Mecanismos da ação do vento sobre as partículas do solo (adaptado de Maher <i>et al.</i> (2010)).	14
Figura II-2:	Mapa do Norte de África ilustrando a região do Sara e a localização do arquipélago de Cabo Verde (adaptado do Google Maps).	18
Figura II-3:	Principais zonas de emissão da poeira localizadas na faixa do Sahel (reproduzido de Moreno <i>et al.</i> (2006)).	18
Figura II-4:	Padrões do vento e da precipitação na monção oeste-africana: (a) junho a setembro; (b) janeiro a março - transcrito da Encyclopedia Britannica (URL 4).	23
Figura II-5:	Principais trajetórias da poeira mineral do Sara (adaptado de Middleton e Goudie (2001)).	26
Figura II-6:	Esquema geral de distribuição por tamanho do aerossol atmosférico e os principais mecanismos de formação e de remoção das partículas da atmosfera (adaptado de Seinfeld e Pandis (2006), p.59).	35
Figura II-7:	Estimativas globais do forçamento radiativo entre 1750 e 2011, relativas a algumas espécies atmosféricas e dos mecanismos influência [adaptado de IPCC, 2013].	47
Figura II-8:	Esquema de deposição seletiva das partículas ao longo do sistema respiratório (adaptado de fonte desconhecida).	50
Figura III-1:	Visibilidade no ar em período de céu limpo (esquerda) e durante um episódio de poeira (direita).	56
Figura III-2:	Localização geográfica do arquipélago de Cabo Verde e sítio de amostragem na Cidade da Praia.	56
Figura III-3:	Amostras recolhidas com impactores: (a) filtros de quartzo, com impactor Hi-Vol; (b) folhas de alumínio, com impactor Berner.	63
Figura III-4:	Mecanismo de funcionamento do espectrómetro de aerossol - adaptado de Grimm e Eatough (2009): (a) princípio de medição; (b) esquema do sistema laser.	65
Figura III-5:	Diagrama da montagem instrumental do método termo-ótico (Pio <i>et al.</i> , 1994-a; Castro, 1997).	72
Figura III-6:	Trajetoórias reversas das massas de ar que chegam à Cidade da Praia durante a campanha CV-Dust.	81
Figura III-7:	Clusters correspondentes a médias de 96h das trajetórias reversas das massa de ar que chegam à Cidade da Praia (14.92N, 23.48W) durante o ano 2011 (esquerda) e distribuição média mensal dos clusters (direita) (reproduzido de Gama <i>et al.</i> (2015)).	82
Figura III-8:	Correlação entre a concentração do silício e a concentração do sódio para o conjunto das amostras PM10.	94

Figura IV-1:	Correlações entre as concentrações de PM10 medidas através dos amostradores (a, b e c) e distribuição do número de amostras por intervalo de concentração de PM10 (d).....	105
Figura IV-2:	Variação temporal da concentração de PM10 entre 09/jan/2011 e 08/jan/2012.	106
Figura IV-3:	Diagramas de caixa ilustrando a distribuição mensal das concentrações de PM10 ao longo da campanha (período de 8/01/2011 a 08/01/2012).....	108
Figura IV-4:	Diagrama de caixa da distribuição da concentração de partículas em cada fração granulométrica (esquerda) e da contribuição para a massa total de PM10 (direita). .....	109
Figura IV-5:	Concentração das frações granulométricas (barras verticais) e contribuição de cada fração para a massa total das amostras (quadrados) – resultados do impactor Hi-Vol. ....	110
Figura IV-6:	Comparação entre as concentrações de PM10 deduzidas através das medições do GRIMM e as concentrações de PM10 medidas pelos amostradores gravimétricos. ....	113
Figura IV-7:	Evolução temporal (base horária) das concentrações mássicas de PM1, PM2.5 e PM10. ....	113
Figura IV-8:	Médias mensais das concentrações mássicas de PM1, PM(1-2.5) e PM(2.5-10) (barras verticais) e respectivas proporções relativamente a PM10 (linhas com pontos). ....	115
Figura IV-9:	Distribuição por tamanho (em escala logarítmica) das concentrações de aerossol nas amostras do impactor Hi-Vol (a, b e c) e nas medições do GRIMM (d, e e f)...	117
Figura IV-10:	Médias mensais da distribuição por tamanho do volume equivalente do aerossol (adaptado de Pio <i>et al.</i> (2014)). ....	120
Figura IV-11:	Variação temporal de PM10 e da concentração global dos IISA (áreas castanha e azul) e contribuição dos IISA para a massa de PM10 (linha pontilhada). ....	122
Figura IV-12:	Gráfico de correlação entre a fração mássica dos iões solúveis em água nas amostras (IISA/PM10) e a massa total das amostras (PM10).....	126
Figura IV-13:	Variação mensal da contribuição dos iões solúveis em água para a massa do aerossol PM10.....	127
Figura IV-14:	Correlação entre as cargas totais dos aniões e dos catiões (com inclusão do carbonato e sem carbonato) e entre os iões Cl <sup>-</sup> e Na <sup>+</sup> . ....	130
Figura IV-15:	Diagrama de caixa indicando a distribuição das razões C-Ion/PIXE, com valores médios indicados por linhas pontilhadas.....	133
Figura IV-16:	Concentrações de EC e OC (esquerdo) e respectivas contribuições para a massa de PM10 (direito). ....	134

Figura IV-17: Concentrações médias dos metais por classes de amostra e respectivas contribuições para a massa de PM10. ....	138
Figura IV-18: Valores médios dos fatores de enriquecimento (FE) dos elementos da crosta nas amostras PM10 com relação à composição do solo na região ocidental do Sara (Moreno <i>et al.</i> , 2006), usando o alumínio como referência. ....	140
Figura IV-19: Contribuição média dos grupos de constituintes para a concentração média de PM10. ....	143
Figura IV-20: Variação temporal da concentração dos grupos de constituintes do aerossol. NID representa os constituintes não identificados. ....	144
Figura IV-21: Variação das concentrações dos grupos de constituintes do aerossol por classes de amostras. ....	144
Figura IV-22: Correlação entre a massa do aerossol pesado nos filtros e a massa reconstituída com base nos grupos de constituintes. ....	145
Figura IV-23: Contribuição média das frações fina e grosseira para as concentrações das espécies nas amostras do impactor Hi-Vol. ....	152
Figura IV-24: Distribuição log-normal das concentrações dos constituintes do aerossol, consoante as classes de amostras. ....	157
Figura IV-25: Concentração (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e distribuição (em %) das espécies pelos fatores identificados. ....	165
Figura IV-26: Diagrama de distribuição das espécies pelos fatores representativos das fontes. ....	166
Figura IV-27: Contribuição dos fatores para a massa de PM10. ....	166
Figura IV-28: Variação temporal dos fatores (fontes) modelados pela FMP e da concentração de PM10 reconstituída pela soma dos fatores. ....	167
Figura IV-29: Correlação entre a concentração de PM10 medida experimentalmente e as concentrações reconstituídas com base nos fatores da FMP. ....	171
Figura IV-30: Distribuição do número de dias por intervalo de excedências com relação aos limites de PM10 e PM2.5 previstos pela OMS. ....	173
Figura IV-31: Evolução temporal das concentrações médias diárias de PM1, PM2.5 e PM10 entre janeiro e dezembro de 2011 – dados relativos às medições do GRIMM. ....	173
Figura IV-32: Causas de mortalidade em Cabo Verde e hospitalizações no Hospital Agostinho Neto (HAN) devidas às doenças respiratórias (DR) e cardiovasculares (DCV). ....	177
Figura IV-33: Contribuição das principais doenças para a mortalidade global em Cabo Verde, 2 600 (ano 2014) – adaptado do relatório da OMS (URL 13). ....	177



## **SIGLAS/ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

**SIGLAS E ABREVIATURAS**

ACP	Análise por Componente Principal
AEA	Agência Europeia do Ambiente
AERONET	<i>AErosol RObotic NETwork</i>
AEW	<i>African Easterly Waves</i>
AIM	Amostras de Influência Marítima
AIS	Amostras de Influência continental (Sara)
AOD	Espessura ótica do aerossol ( <i>Aerossol Optical Depth</i> )
APS	<i>Aerodynamic Particle Sizer</i>
BC	<i>Black Carbon</i>
BCP	<i>Black Carbon Particle</i>
CEPA	<i>Canadian Environmental Protection Act</i>
CESAM	Centro de Estudos do Ambiente e Mar
CFC's	CloroFluoroCarbonetos
CI	Cromatografia Iónica
CLA	Camada Limite Atmosférica
CONAMA	Conselho Nacional do Ambiente (Brasil)
COSV	Compostos Orgânicos Semi-Voláteis
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
CTN-IST	Centro Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico
DAASS	<i>Dry-Ambient Aerossol Size Spectrometer</i>
DCV	Doenças CardioVasculares
DMPS	<i>Differential Mobility Particle Sizer</i>
DNT	Doenças Não Transmissíveis
$D_p$	Diâmetro aerodinâmico da partícula
DPOC	Doença Pulmonar Obstrutiva Crónica
DR	Doenças Respiratórias
ECMWF	<i>European Centre for Medium-Range Weather Forecasts</i>
EMM	Elementos Metálicos Maioritários
EMV	Elementos Metálicos Vestigiais
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
et al.	e outros (do latim <i>et alia</i> )
ETC/ACM	<i>European Topic Center on Air Pollution and Climate Change Mitigation</i>
EUA	Estados Unidos da América
FCT	Fundação para a Ciência e Tecnologia
FE	Fator de Enriquecimento
FMP	Fatorização de Matrizes Positivas
GDAS	<i>Global Data Assimilation System</i>
HAN	Hospital Agostinho Neto
HAPs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
HR	Humidade Relativa do ar
HYSPLIT	<i>Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory</i>

IIS	Iões Inorgânicos Secundários
IISA	Iões Inorgânicos Solúveis em Água
INAA	Análise por Ativação Neutrónica
INMG	Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica de Cabo Verde
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MIN	Constituintes minerais do aerossol
MO	Matéria Orgânica
MODIS	<i>Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer</i>
NAO	Oscilação do Atlântico Norte ( <i>North Atlantic Oscillation</i> )
NCEP	<i>National Centers for Environmental Prediction</i>
NID	Constituintes não identificados
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
OACI	Organização da Aviação Civil Internacional
OC	Carbono Orgânico ( <i>Organic Carbon</i> )
OCPPs	Pesticidas organoclorados e organofosforados ( <i>OrganoChlorine and organoPhosphorus Pesticides</i> )
OMM	Organização Mundial da Meteorologia
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCBs	PoliCloro-Bifenilos
PIXE	Emissão de raios-X induzida por protões ( <i>Proton Induced X-ray Emission</i> )
PMX	Partícula de aerossol ( <i>Particulate Mater</i> ) cujo tamanho é inferior a X µm
PM(X-Y)	Partícula de aerossol cujo tamanho está compreendido entre X e Y µm
READY	<i>Real-time Environmental Applications and Display sYstem</i>
RML	Regressão Multi-Linear
$r_p$	Raio aerodinâmico da partícula
SAL	<i>Saharan Air Layer</i>
SAMUM	<i>SAharan Mineral dUst experiment</i>
SMPS	<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>
SMR	Sal marinho
TOMS	<i>Total Ozone Mapping Spectrometer</i>
TSP	<i>Total Suspended Particle</i>
UA	Universidade de Aveiro
UA-DAO	Departamento do Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
UA-DG	Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro
UE	União Europeia
Uni-CV	Universidade de Cabo Verde
URL	Localizador padrão de recursos ( <i>Uniform Resource Locator</i> )
UV	Radiação ultra-violeta
ZCIT	Zona de Convergência InterTropical

**SÍMBOLOS/FÓRMULAS QUÍMICAS**

Al	alumínio	Mn	manganésio
As	arsénio	Na	sódio
Ba	bário	Ni	níquel
Br	bromo	Pb	chumbo
Ca	cálcio	Rb	rubídio
Cd	cádmio	S	enxofre
Ce	cério	Sb	antimónio
Cl	cloro	Sc	escândio
Co	cobalto	Si	silício
Cr	crómio	Sr	estrôncio
Cu	cobre	Ti	titânio
Fe	ferro	V	vanádio
Hg	mercúrio	Zn	zinco
K	potássio	Zr	zircónio
Mg	magnésio		

$\text{Al}_2\text{O}_3$	óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	silicato de alumínio hidratado (caulinite)
BaO	óxido de bário
$\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	hidróxido de tetrabutílamónio (TBAOH)
$\text{Ca}^{2+}$	catião cálcio
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	nitrato de cálcio
$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	sulfato de cálcio di-hidratado (gipsita)
$\text{CaCO}_3$	carbonato de cálcio
CaO	óxido de cálcio
$\text{CaSO}_4$	sulfato de cálcio
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	ácido metassulfónico (MSA)
$\text{CH}_4$	metano
$\text{Cl}^-$	anião cloreto
CO	monóxido de carbono
$\text{CO}_2$	dióxido de carbono
CuO	óxido de cobre
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	óxido de ferro (hematite)
$\text{H}_2\text{O}_2$	peróxido de hidrogénio
$\text{H}_2\text{SO}_4$	ácido sulfúrico
$\text{H}_3\text{PO}_4$	ácido fosfórico
HCl	ácido clorídrico
$\text{HNO}_3$	ácido nítrico
$\text{HO}_2$	radical hidroperoxilo
$\text{K}^+$	catião potássio
$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$	- illita
$\text{K}_2\text{O}$	óxido de potássio
$\text{K}_2\text{SO}_4$	sulfato de potássio

$\text{KNO}_3$	nitrato de potássio
$\text{Mg}^{2+}$	catião magnésio
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	nitrato de magnésio
$\text{MgO}$	óxido de magnésio
$\text{MnO}$	óxido de manganésio
$\text{N}_2$	nitrogénio
$\text{N}_2\text{O}$	óxido nitroso
$\text{N}_2\text{O}_5$	pentóxido de dinitrogénio
$\text{Na}^+$	catião sódio
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	carbonato de sódio
$\text{Na}_2\text{O}$	óxido de sódio
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	sulfato de sódio
$\text{NaCl}$	cloreto de sódio
$\text{NaHCO}_3$	bicarbonato de sódio
$\text{NH}_4^+$	catião amónio
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	nitrato de amónio
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	sulfato de amónio
$\text{NO}_2$	dióxido de azoto
$\text{NO}_3^-$	anião nitrato
$\text{NO}_x$	óxidos de azoto
$\text{O}_3$	ozono
$\text{OH}$	radical hidroxilo
$\text{P}_2\text{O}_5$	pentóxido de fósforo
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	pentóxido de antimónio
$\text{SiO}_2$	óxido de silício
$\text{SO}_2$	dióxido de enxofre
$\text{SO}_x$	óxidos de enxofre
$\text{SO}_4^{2-}$	anião sulfato
$\text{TiO}_2$	óxido de titânio
$\text{V}_2\text{O}_5$	pentóxido de vanádio
$\text{ZnO}$	óxido de zinco

## **I. INTRODUÇÃO**

## 1.1 CONTEXTO GERAL DA TESE

Atualmente é reconhecido que o transporte e a deposição da poeira mineral do continente africano afetam regiões distantes do globo, nomeadamente no Atlântico Norte (Chiapello *et al.*, 2005; Prospero *et al.*, 2005; Schepanski *et al.*, 2009), Sul da América (Ansmann *et al.*, 2009; Formenti *et al.*, 2001; Prospero e Lamb, 2003; Prospero *et al.*, 1981), Mediterrâneo (Colomb *et al.*, 2002; Guieu *et al.*, 2002; Moulin *et al.*, 1998) e na Europa continental [ex: (Ansmann *et al.*, 2003) e citações incluídas em (Karanasiou *et al.*, 2012)]. Devido ao regime dos ventos e à sua localização geográfica na região atlântica próxima do continente africano, o arquipélago de Cabo Verde é uma das regiões mais afetadas pelo transporte da poeira mineral do Norte de África. A presença de concentrações elevadas de poeira mineral na atmosfera local, fenómeno popularmente conhecido como “bruma seca”, afeta particularmente a visibilidade do ar e o conforto da população. Nas situações de pluma intensa da poeira é comum haver perturbações no tráfego marítimo e aéreo entre as ilhas e limitações na atividade pesqueira artesanal, o que tem reflexos negativos na economia local. Com base nos dados do Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica de Cabo Verde (INMG) e nos dados das observações espaciais (Ansmann *et al.*, 2009; Ogunjobi *et al.*, 2008; Tanré *et al.*, 2003) e de algumas medições de campo (Ansmann *et al.*, 2011; Ebert *et al.*, 2008; Muller *et al.*, 2010) verifica-se que o arquipélago é permanentemente assolado por fluxos de poeira, sendo o período entre os meses de outubro e março aquele em que se registam mais eventos de poeira na atmosfera junto à superfície. Os meses de dezembro e janeiro são os períodos em que normalmente se registam fluxos mais intensos de poeira mineral oriunda do Norte de África.

A distribuição da poeira mineral à escala global, a concentração e as propriedades físicas e químicas das partículas, fazem com que a mesma seja um fator determinante da dinâmica global do sistema planetário (Carslaw *et al.*, 2010). Com efeito, as características óticas, a composição química, o tamanho e a distribuição das partículas minerais afetam de forma direta a absorção e a dispersão da radiação solar e terrestre, o que tem efeitos diretos no balanço radiativo do planeta (Satheesh e Moorthy, 2005; Sokolik e Toon, 1996; Tegen, 2003).

Para além de interagirem diretamente com a radiação na atmosfera, as partículas da poeira participam em processos atmosféricos com relevância para a formação das nuvens e da precipitação (Andreae e Rosenfeld, 2008; Andreae, 2009; Kelly *et al.*, 2007; McFiggans *et al.*, 2006), apresentando, deste modo, um efeito adicional e indireto para o balanço radiativo do

planeta. Por outro lado, a participação em reações catalíticas envolvendo gases e partículas (Finlayson-Pitts, 2009; Usher *et al.*, 2003) pode contribuir para a modificação do potencial oxidativo da atmosfera (Arimoto, 2001) e determinar a abundância relativa e a distribuição de espécies químicas, incluindo gases com efeito de estufa (Cwiertny *et al.*, 2008; Dentener *et al.*, 1996).

Pelos aspetos referidos, a importância global da poeira mineral e o seu impacto direto e os potenciais efeitos indiretos no **forçamento radiativo**<sup>1</sup> do sistema climático são enfatizados nos sucessivos relatórios do Painel Intergovernamental sobre as Mudanças Climáticas (IPCC – do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*) e largamente referidos na literatura.

A poeira mineral transportada das regiões desérticas, especialmente da região do Sara-Sahel, desempenha também um papel importante no fornecimento de micronutrientes (como por exemplo o ferro e o fósforo) ao ecossistema marinho (Duce e Tindale, 1991; Jickells *et al.*, 2005; Mahowald *et al.*, 2005; Prospero *et al.*, 1996) e no enriquecimento do solo (Koren *et al.*, 2006). Disto resulta uma implicação direta da poeira mineral no desenvolvimento de organismos aquáticos e terrestres e, conseqüentemente, efeitos indiretos no sistema climático através da influência que a biosfera tem no ciclo biogeoquímico do carbono e de outros elementos cujos ciclos têm relevância para o balanço radiativo do planeta e para a dinâmica dos ecossistemas.

Para além dos efeitos da poeira mineral no sistema climático e do seu impacto nos ecossistemas, atenção particular tem sido dispensada às suas implicações na qualidade do ar e conseqüente impacto na saúde e no bem estar geral das populações das zonas sob efeito da pluma, como é o caso de Cabo Verde. O facto de uma parte substancial das partículas minerais transportadas a longa distância ter dimensões médias inferiores a 10 µm faz com que penetrem facilmente nas vias respiratórias, podendo as mais finas atingir os alvéolos (Cook *et al.*, 2005) e provocar danos para a saúde das pessoas. O número de estudos envolvendo o impacto deste poluente na saúde humana é ainda reduzido devido às limitações sócio-económicas nos países mais afetados, mas nos últimos anos vários estudos têm mostrado a relevância do fenómeno para a saúde das populações envolvidas. Por exemplo, vários estudos epidemiológicos têm estabelecido uma relação direta entre a poluição do ar por essas partículas e perturbações do sistema respiratório e

---

<sup>1</sup> Refere-se à variação líquida da radiação energética na tropopausa (expressa em watts por metro quadrado, Wm<sup>-2</sup>) resultante de uma alteração provocada por um fator externo ao sistema climático como, por exemplo, a variação na concentração de CO<sub>2</sub> ou da emissão solar (Forster *et al.*, 2007).



cardiovascular (Cohen *et al.*, 2005; Pope III *et al.*, 2002; Schulz *et al.*, 2005; Schwartz, 1993; Turner *et al.*, 2011; Viana *et al.*, 2008). No recente relatório técnico do *European Topic Center on Air Pollution and Climate Change Mitigation* (ETC/ACM) (Karanasiou *et al.*, 2012) a poeira mineral do Sara é apontada como causa direta de hospitalizações e mortes devido a excessos<sup>2</sup> na concentração de material particulado suspenso no ar em diversas regiões da Europa e do Médio Oriente.

Com o conhecimento sobre o envolvimento da poeira mineral nos processos atmosféricos com relevância para a compreensão da evolução do sistema climático, para a evolução dos ecossistemas e para a saúde humana, estudos têm sido levados a cabo tendo em vista uma melhor clarificação das suas propriedades e interações na atmosfera, assim como para a caracterização dos processos da sua emissão e transporte e ainda para a quantificação dos seus efeitos. Neste contexto, têm sido levados a cabo estudos de campo em diferentes regiões do globo (ex: D' Almeida e Schutz 1983; McTainsh, Nickling *et al.* 1997; Eltayeb, Injuk *et al.* 2001; Prospero, Blades *et al.* 2005; Ebert, Kandler *et al.* 2008; Muller, Lehmann *et al.* 2010), assim como medições baseadas em observações espaciais (ex: Chiapello *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2010; Tanré *et al.*, 2003). Complementarmente aos métodos citados, a modelação tem sido uma via amplamente usada no estudo de processos chave para o ciclo de vida da poeira mineral, nomeadamente na simulação das emissões (Marticorena e Bergametti, 1996; Laurent *et al.*, 2008), distribuição por tamanho das partículas (Alfaro e Gomes, 2001; Alfaro *et al.*, 1997; Heinold *et al.*, 2007), transporte e deposição das partículas (Schepanski *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2001), assim como na avaliação dos seus efeitos no sistema climático (Cook e Highwood, 2004; Kok, 2011; Mahowald *et al.*, 2006).

Apesar do vasto conhecimento acumulado sobre as propriedades da poeira mineral, a avaliação dos seus efeitos continua afetada de grandes incertezas. A elevada complexidade do ambiente atmosférico (Seinfeld e Pandis, 2006) e as limitações associadas aos métodos de caracterização física e química da poeira mineral e de quantificação dos processos relevantes durante todo o seu ciclo de vida constituem as principais fontes de incerteza. A este propósito, a variabilidade espacial e temporal dos processos de emissão, transporte, reatividade e remoção da poeira mineral, e dos aerossóis atmosféricos em geral, é sistematicamente referida na literatura (ex: Chiapello *et al.*, 2005; Doney *et al.*, 2009; Dubovik *et al.*, 2002; Ginoux *et al.*, 2001). Por outro

---

<sup>2</sup> Comparativamente aos valores de referência estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (URL 1) e pela União Europeia (URL 2).

lado, a localização das fontes em regiões remotas representa um obstáculo operacional decisivo para as medições de campo em escalas temporais e espaciais significativas. Esta limitação justifica o facto de as estimativas globais de emissão serem baseadas sobretudo nas observações espaciais e na modelação. Embora a modelação constitua um método complementar valioso, as informações obtidas por esta via são afetadas de incertezas significativas, necessitando os modelos de calibração com medições experimentais para aferir o seu rigor e melhorar a sua capacidade de representação e previsão. A origem das incertezas está sobretudo no facto de os modelos se basearem frequentemente na simplificação dos processos implicados nas diferentes etapas do ciclo de vida da poeira mineral e na parametrização empírica das variáveis determinantes de tais processos (ex: tamanho e forma das partículas, características da superfície do solo, velocidade do vento, etc.). As limitações atrás apontadas justificam em grande medida as discrepâncias nas estimativas de emissão e transporte da poeira mineral do Sara (Goudie e Middleton, 2001; Zender *et al.*, 2004), para além de as diferenças entre os métodos utilizados e entre as escalas temporais e espaciais de estudo serem óbvias.

Tendo em conta o estado do conhecimento sobre os aerossóis e as implicações desses poluentes atmosféricos num vasto leque de processos naturais e problemas ambientais à escala local e global, a obtenção de dados representativos dos processos principais (emissão, transporte e interações) revela-se crucial para uma melhor compreensão do comportamento da poeira mineral no ambiente e para avaliação dos seus efeitos. Por outro lado, a avaliação adequada dos efeitos feed-back entre o sistema climático e os processos naturais e antropogénicos com implicação direta na circulação dos poluentes entre os diferentes domínios do ambiente continua a ser um grande desafio para a comunidade científica. É neste contexto que foi desenvolvido o projeto de investigação CV-Dust com a finalidade de fazer o estudo da poeira mineral do Sara na região de Cabo Verde. Associado ao projeto foi realizado o programa doutoral em Ciências e Engenharia do Ambiente que serve de suporte à presente tese de doutoramento. O projeto CV-Dust foi desenvolvido pela Universidade de Aveiro (UA), através do Departamento do Ambiente e Ordenamento (DAO) e do Centro de Estudos do Ambiente e Mar (CESAM), em parceria com a Universidade de Lisboa (UL), através do Centro Tecnológico e Nuclear - Instituto Superior Técnico (CTN-IST)), e com a Universidade de Cabo Verde (Uni-CV). O referido projeto foi desenvolvido com o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), no quadro do programa PTDD/AAC-CLI/100331/2008 e da bolsa FCOMP-01-0124-FEDER-008646. Mais detalhes sobre o projeto CV-Dust podem ser consultados no respetivo site (URL 3). Os objetivos da investigação e a estrutura da tese são descritos de forma resumida nas secções que se seguem.

## 1.2 OBJETIVOS DA TESE E TAREFAS

Tendo em conta o estado do conhecimento sobre as propriedades físico-químicas da poeira mineral e sobre o seu papel nos processos chave para a compreensão da evolução do sistema climático e para a avaliação do seu impacto na qualidade do ar e na saúde humana, o projeto de doutoramento foi concebido tendo em vista a obtenção de informações que podem contribuir para uma maior elucidação sobre os processos que governam a produção, transporte e remoção da poeira mineral do Sara na atmosfera da região atlântica, assim como sobre os seus efeitos no ecossistema marinho (“*input*” de nutrientes) e na qualidade do ar no arquipélago de Cabo Verde. Para a prossecução dos propósitos anunciados, torna-se indispensável ter uma perspetiva sobre a variabilidade temporal da concentração e das características do aerossol da região e sobre a contribuição das fontes locais. Deste modo, os objetivos específicos da presente tese são:

- a) Avaliar a composição química das partículas atmosféricas, considerando as diferentes frações granulométricas e respetivas contribuições para a massa total do aerossol;
- b) Identificar elementos indicativos das contribuições humanas e/ou naturais na concentração do aerossol atmosférico na região de estudo;
- c) Determinar as concentrações mássicas da poeira mineral e dos restantes constituintes principais do aerossol e avaliar a variabilidade das concentrações tendo como base diferentes escalas temporais;
- d) Inferir acerca da influência das condições meteorológicas e ambientais na composição elementar e no transporte a longa distância das partículas atmosféricas.

Tendo em conta que a Tese de Doutoramento se insere no quadro do projeto de investigação CV-Dust, os dados apresentados no presente documento resultam dos trabalhos desenvolvidos por uma equipa alargada de investigadores afetos a diferentes instituições. As tarefas levadas a cabo no âmbito do projeto são descritas a seguir e a lista dos participantes e respetivas funções é apresentada no Anexo A.

**Tarefa 1:** Preparação da campanha de amostragem e das análises laboratoriais. Nesta etapa foram feitas a avaliação das condições de amostragem do ar na Cidade da Praia (Cabo Verde) e a otimização dos procedimentos de amostragem e dos métodos analíticos nos laboratórios da UA e

do CTN-IST. A otimização dos procedimentos foi feita com o intuito de garantir a qualidade das operações levadas a cabo em todas as fases da investigação.

**Tarefa 2:** Corresponde à fase de amostragem do aerossol, durante a qual foi feita a recolha das amostras em suportes previamente selecionados e a monitorização em contínuo das condições atmosféricas locais. As amostras recolhidas foram regularmente enviadas para os laboratórios de análise em Portugal, mais concretamente para os laboratórios da UA-DAO e do CTN-IST.

**Tarefa 3:** Determinação gravimétrica do conteúdo das amostras e análise da composição química e mineralógica do material amostrado. Nesta fase foram feitas a análise da composição elementar do aerossol no CTN-IST, a determinação dos iões solúveis em água e da composição carbonácea no laboratório da UA-DAO, assim como o estudo da composição mineralógica no laboratório do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (UA-DG).

**Tarefa 4:** Modelação do transporte de partículas tendo em vista a identificação das principais fontes de emissão que contribuem para as características do aerossol na região de Cabo Verde.

### 1.3 ESTRUTURA DA TESE

A presente tese está organizada em cinco capítulos, cujos conteúdos se encontram desenvolvidos em secções específicas conforme segue:

Capítulo I: Neste capítulo é feita uma contextualização geral do tema de estudo (aerossol atmosférico, com incidência na poeira mineral), destacando a relevância científica do estudo da poeira do Norte de África (deserto do Sara) sobre a região atlântica. O capítulo inclui ainda os objetivos da tese e a descrição das tarefas desenvolvidas no âmbito do projeto de Doutoramento.

Capítulo II: Apresenta uma perspetiva sobre o ciclo da poeira mineral no ambiente, com destaque para os processos ligados à sua formação, transporte e remoção da atmosfera, assim como uma revisão sobre a composição química, distribuição por tamanho das partículas e as propriedades óticas. Descreve ainda os efeitos da poeira mineral no ambiente, com particular incidência nos efeitos climáticos e na visibilidade atmosférica e nos efeitos sobre a saúde humana.

Capítulo III: Introdz o caso de estudo – poeira do Norte de África na região de Cabo Verde – descrevendo o local do estudo e os procedimentos experimentais usados para a recolha das amostras de aerossol, medições em contínuo e análise laboratorial tendo em vista a caracterização gravimétrica e química do aerossol amostrado. Neste capítulo são apresentados ainda os procedimentos de controlo de qualidade dos resultados experimentais, assim como os métodos de análise e classificação dos dados, tendo em vista a elucidação dos fatores determinantes das características do aerossol na região de estudo.

Capítulo IV: Consiste na apresentação e discussão dos resultados obtidos na caracterização física e química do material amostrado, com relevância para as concentrações mássicas do aerossol e das espécies constituintes, para a variação temporal e distribuição por tamanho das concentrações. Este capítulo inclui ainda a discriminação das fontes contribuidoras para a concentração do aerossol e a avaliação dos riscos potenciais sobre a qualidade do ar na região de estudo.

Capítulo V: Nesta parte final da tese são apresentadas as conclusões gerais do estudo desenvolvido em Cabo Verde.

## **II. A POEIRA MINERAL NO AMBIENTE**

### **- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -**

## 2.1 CICLO DA POEIRA MINERAL NO AMBIENTE

### 2.1.1 Introdução

De uma maneira geral, os aerossóis atmosféricos são definidos como sendo sistemas constituídos por partículas sólidas ou líquidas em suspensão no ar, compreendendo uma faixa de tamanhos (expressos em termos de diâmetro aerodinâmico -  $D_p$ ) entre poucos nanómetros e algumas dezenas ou centenas de micrómetros (Seinfeld e Pandis, 2006). Em função da natureza das fontes e das condições ambientais envolventes, as características do aerossol atmosférico variam na composição química, tamanho e forma das partículas, bem como em termos da distribuição espacial e dos mecanismos de interação e remoção da atmosfera (Monks *et al.*, 2009). A composição química é variada, podendo incluir o sal marinho, materiais da crosta, água e uma gama variada de compostos orgânicos (ex: alcoóis e ácidos) e compostos inorgânicos (ex: aerossóis de sulfato, nitrato e amónio) originários tanto de fontes primárias (naturais ou antropogénicas) como a partir de reações químicas na atmosfera. Os materiais da crosta e o sal marinho representam, frequentemente, os componentes maioritários, sendo importante a contribuição da poeira mineral que representa uma fração importante do aerossol primário emitido para a atmosfera a nível global.

Após serem removidas da superfície do solo, as diferentes frações granulométricas da poeira mineral ficam sujeitas a várias influências cujo balanço resulta no seu maior ou menor tempo de vida na atmosfera e na sua mobilidade até distâncias mais ou menos afastadas da origem. Segundo McTainsh *et al.* (1997), existem três vias para a presença da poeira mineral num determinado local: *i)* transporte a partir de fontes longínquas – este processo envolve sobretudo as partículas pequenas, geralmente as que têm tamanho inferior a 5  $\mu\text{m}$ ; *ii)* deposição de partículas provenientes de fontes regionais, na sua maioria com tamanhos entre 20 a 40  $\mu\text{m}$ ; *iii)* formação local de partículas grosseiras e finas, tendo as partículas grosseiras tamanhos acima de 50  $\mu\text{m}$ . Pela ação do vento, as partículas finas originadas localmente podem ser separadas da fração grosseira por um processo semelhante à ‘peneiração’ (Coudé-Gaussen, 1991; Gomes *et al.*, 1990).

De entre os fatores determinantes da concentração e transporte da poeira mineral numa determinada região destacam-se: *i)* os padrões de circulação atmosférica; *ii)* a distribuição geográfica e as características das fontes emissoras; *iii)* e as características da poeira em si, com

relevância para a composição química e tamanho das partículas. Os padrões de circulação do ar determinam a direção do transporte, enquanto os processos convetivos (determinados pela extensão da camada de mistura e pelo gradiente térmico das massas de ar) são responsáveis pela distribuição vertical das partículas. Por sua vez, as condições meteorológicas influenciam tanto o transporte como a deposição das partículas (ex: através da precipitação ou da queda para junto ao solo). A composição química e a distribuição do tamanho da poeira determinam as suas interações na atmosfera (ex: reações químicas, adsorção de gases e de outras partículas sobre a superfície, formação de núcleos de condensação, etc.) e influenciam o tempo de vida das partículas na atmosfera (Carslaw *et al.*, 2010 e citações incluídas).

A combinação entre as características das fontes de emissão e os outros fatores anteriormente mencionados determina a intensidade dos fluxos e a quantidade da poeira que é transportada para regiões distantes da origem. Por outro lado, resultados da modelação do transporte obtidos por Tegen e Fung (1995) sugerem a existência de uma forte dependência dos fluxos da poeira em relação às perturbações da superfície do solo associadas à atividade humana e ao clima, sendo a contribuição destes fatores estimada em cerca de 30 a 50 % da poeira introduzida na atmosfera. Com base na análise da espessura ótica da poeira atmosférica a partir de registos prolongados (1979 a 1992 e 1997 a 2000) do satélite TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*), Moulin e Chiapello (2004) observaram que as emissões de poeira na região norte ocidental do Sahel variam consideravelmente de um ano para outro e controlam a maior parte da variabilidade do transporte da poeira sobre o Atlântico tropical durante o verão. Por outro lado, os dados de satélite também evidenciaram uma grande correlação entre o fluxo da poeira sobre Atlântico e a seca no Sahel, o que sugere que as emissões da poeira na região são influenciadas pela presença da vegetação.

Devido à variabilidade temporal e espacial dos fatores mencionados, o transporte da poeira mineral apresenta variações significativas nas diferentes escalas temporais e espaciais (Mahowald *et al.*, 2003; Mbourou *et al.*, 1997), tanto em termos de quantidade como em termos da composição química e da distribuição por tamanho. A variabilidade temporal regista-se tanto no que respeita à frequência e duração dos eventos, como no que concerne à concentração das partículas, às trajetórias das massas de ar e à distância das áreas afetadas. Nas secções que seguem são descritos os processos de emissão, transporte e remoção (deposição) do aerossol atmosférico, com particular incidência no ciclo da poeira mineral do Sara e na sua presença na região Atlântica do arquipélago de Cabo Verde.



### 2.1.2 Emissão da Poeira Mineral para a Atmosfera

A poeira mineral tem origem sobretudo nas regiões áridas e semi-áridas que cobrem cerca de 30 % da superfície dos continentes (D' Almeida e Schutz, 1983) e a sua emissão global varia entre 1 000 e valores superiores a 2 000 Tg/ano (Goudie e Middleton, 2001; Tanaka e Chiba, 2006; Zender *et al.*, 2004). O Norte de África, designadamente as regiões do Sara e Sahel, representa a maior fonte de emissão da poeira mineral do globo (D' Almeida e Schutz, 1983; Prospero *et al.*, 2002; Seinfeld e Pandis, 2006), com uma contribuição anual superior a 50 % da quantidade total emitida (Tanaka e Chiba, 2006).

Em ambientes áridos, a poeira mineral resulta sobretudo da ação erosiva do vento que, para além de ser agente da emissão, é ao mesmo tempo o veículo de introdução das partículas na atmosfera (Alfaro *et al.*, 2004, 1997; Sabre *et al.*, 1997). Uma outra via importante de formação da poeira mineral tem a ver com os processos antropogénicos ligados aos usos do solo, nomeadamente a erosão associada à atividade agrícola, aos transportes e à exploração mineira (Grini e Zender, 2004; McTainsh *et al.*, 1997; Prospero *et al.*, 2002; Tegen *et al.*, 2004).

A suscetibilidade do solo face à erosão eólica depende das suas propriedades (ex: composição química e estado de agregação) e, em grande medida, das características topográficas (ex: altitude e declive), assim como das perturbações associadas à ação do homem e dos outros seres vivos (Morgan, 1980). A presença de componentes não erodíveis à superfície (ex: fragmentos rochosos e cobertura vegetal) e o clima são outros fatores com forte influência nos processos de erosão. A erodibilidade varia em função de um conjunto de parâmetros característicos do solo, nomeadamente a rugosidade da superfície, a textura e a estabilidade dos agregados, sendo estes últimos fortemente dependentes da composição química (ex: teor de matéria orgânica, constituintes inorgânicos e humidade) (Morgan, 1980). Por exemplo, segundo Chepil (1958) os solos argilosos apresentam grande variabilidade no que respeita à erosão eólica, sendo mais resistentes os que apresentam elevada concentração de partículas dispersáveis pela água. Tomando como referência a percentagem de agregados com tamanho superior a 0,84 mm em solos secos, Toy *et al.* (2002) apresentaram uma lista classificada de texturas da superfície e valores correspondentes de índice de erodibilidade que variam entre 0 para superfícies não suscetíveis ao vento (as quais apresentam mais de 80 % de partículas > 0,84 mm) e um valor máximo de 695 para superfícies contendo essencialmente partículas finas de areia (com apenas 1 % de partículas > 0,84 mm).

Do ponto de vista mecânico, a formação e o movimento das partículas pela ação do vento estão associados às forças que atuam sobre a superfície do solo e às forças que atuam sobre as partículas depois de se formarem. Essas forças dizem respeito, nomeadamente, às ligações das partículas entre si, ao efeito da gravidade e à fricção do vento sobre a superfície do solo. Esta última depende sobretudo da energia transportada pelo vento (isto é, a sua velocidade) e da rugosidade da superfície, enquanto as outras forças são dependentes do estado de agregação das partículas cujos efeitos se traduzem no tamanho das mesmas (Alfaro *et al.*, 2004; Marticorena e Bergametti, 1995).

No decurso da fricção entre o vento e a superfície do solo, as partículas que se libertam podem sofrer desintegração em choques sucessivos entre elas mesmas ou contra a superfície. Das colisões formam-se fragmentos cada vez menores que, em função do tamanho e da densidade, podem depositar-se pela ação da gravidade ou ficarem suspensos no ar e serem transportados para regiões distantes da sua origem.

De uma maneira geral, a formação das partículas pela ação do vento pode ser resumida em três mecanismos fundamentais: rolamento à superfície, saltito e suspensão. Os três mecanismos de formação da poeira mineral são descritos a seguir e encontram-se esquematizados na Figura II-1.

#### **Rolamento à superfície ou reptação (*surface creep*)**

Corresponde ao rolamento e/ou deslizamento de partículas sobre a superfície do solo. Em geral, envolve as partículas de maior dimensão, com tamanho à volta de 0,5 a 2 mm, consoante a respetiva densidade e a velocidade do vento. Devido ao seu peso, essas partículas não são elevadas da superfície e os seus movimentos horizontais podem ser iniciados tanto pelo vento, como (principalmente) por outras partículas em arrastamento.

#### **Saltito (*saltation*)**

Trata-se de um movimento intermitente de salto e queda que envolve partículas com diâmetro compreendido entre 0,1 e 0,5 mm (Coudé-Gaussen, 1991). Subsequentemente ao salto, as partículas tendem a depositar-se no solo devido à ação da gravidade e, salvo condições de forte turbulência, poucas são aquelas que atingem altitudes significativamente superiores a 1 m, devido ao peso das mesmas. Segundo Alfaro e coautores (2008), a fração erodível do solo sujeita ao

processo de saltito pode ser considerada como uma mistura de vários agregados de partículas em que a fração mais fina é povoada por fragmentos com diâmetro geométrico médio à volta de 125  $\mu\text{m}$ .

### Suspensão (*sandblasting*)

Os choques das partículas entre si e das partículas com a superfície fazem com que os agregados sujeitos ao arrastamento e ao saltito originem fragmentos de menor dimensão que, sendo suficientemente leves, podem atingir a camada de turbulência próxima da superfície e, subsequentemente, serem suspensas pelas correntes ascendentes do ar. Geralmente, as partículas envolvidas por este processo apresentam tamanho inferior a 0,2 mm. Os diferentes mecanismos de formação da poeira mineral encontram-se esquematizados na Figura II-1.

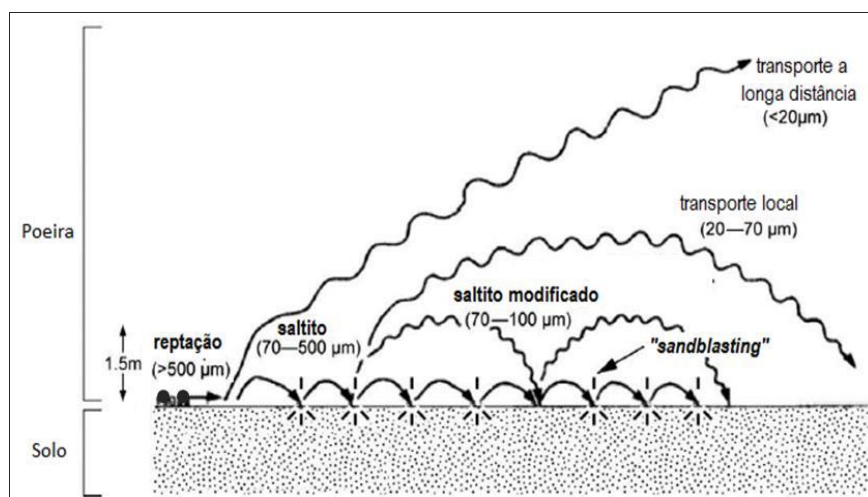


Figura II-1: Mecanismos da ação do vento sobre as partículas do solo (adaptado de Maher *et al.* (2010)).

Para além dos três mecanismos já descritos, os quais dizem respeito aos processos de erosão à escala das partículas, importa considerar o efeito erosivo provocado por um vento já carregado de partículas em suspensão, as quais colidem com a superfície dando origem a novas partículas, o que constitui uma via de emissão adicional aos mecanismos anteriormente referidos.

Segundo Coudé-Gaussen (1991), a emissão e o transporte da poeira mineral do Sara justificam-se pela combinação de dois fatores principais: *i*) existência de extensas áreas erodíveis (ex: dunas de areia) contendo elevada quantidade de partículas finas e *ii*) presença de ventos suficientemente

fortes para mobilizar as partículas. Com base nos estados de agregação, a mesma autora classifica os solos do deserto nas seguintes categorias:

**Solos pulverizados ( $D_p < 40 \mu\text{m}$ )** – apresentam partículas finas com tamanhos que podem ir até pouco mais 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro, as quais podem ser mobilizadas mesmo em condições de vento fraco. Estas partículas podem formar-se tanto por processos físicos (ex: excitação), como por processos químicos (ex: reação dos sais).

**Areia solta ( $D_p \sim 50 - 2\,000 \mu\text{m}$ )** – partículas superficiais das dunas de areia que são mobilizadas por ventos relativamente fortes e que se deslocam horizontalmente por rolamentos, saltitos ou mesmo suspensão, sendo comum no decurso das tempestades.

**Sedimentos consolidados ( $D_p > 2 \text{ mm}$ )** – são agregados com tamanhos menos suscetíveis à mobilização, mas potencialmente erodíveis pela ação do vento. São sobretudo agregados limo-argilosos que resultam da decantação de materiais rochosos das montanhas e de depósitos lacustres. A acumulação desses materiais à superfície pode funcionar como uma camada protetora contra a erosão.

Com base nas considerações do saltito e da suspensão, a emissão das partículas do solo pode ser descrita com base em modelos matemáticos que se apoiam nas leis da aerodinâmica, tomando como referência as características da superfície e das partículas, assim como as propriedades do vento. Em geral, os fluxos das partículas são descritos em termos de um componente horizontal associado ao saltito e do componente vertical associado à suspensão (Alfaro, 2008). A parametrização dos fluxos integra variáveis tais como a rugosidade da superfície do solo e a espessura da fração erodível, a distribuição do tamanho das partículas e a velocidade do vento, esta última normalmente expressa em termos de ‘*velocidade de fricção*’ (Alfaro *et al.*, 1998; Marticorena e Bergametti, 1995). Várias formulações são apresentadas na literatura tendo em vista a simulação dos efeitos das variáveis atrás mencionadas, assim como a representação dos efeitos da composição do solo na mobilização seletiva das partículas pelo vento (Marticorena *et al.*, 1997; Shao, 2001; Tegen *et al.*, 2006; Zender *et al.*, 2003). A parametrização dos efeitos do peso e da coesão entre as partículas sobre a efetividade da erosão é traduzida na equação proposta por Shao e Lu (2000):

$$u_t^* = \sqrt{A_N(\sigma_p g D_p + \frac{\gamma}{\rho D_p})} \quad \text{Eq. II-1}$$

onde  $u_t^*$  é a velocidade limite de fricção,  $\sigma_p$  é a razão entre a densidade da partícula e a densidade do ar,  $A_N$  é um parâmetro que exprime o efeito da estrutura do solo ( $A_N = 0,0123$ ),  $g$  é a aceleração gravítica ( $9,81 \text{ m.s}^{-2}$ ) e  $\gamma$  uma grandeza associada à coesão entre as partículas ( $3 \times 10^{-4} \text{ kg.s}^{-2}$ ).

O efeito combinado das características do solo e das partículas em si justifica o facto de as partículas com  $D_p < 20 \mu\text{m}$  raramente se apresentarem separadas no solo uma vez que tendem a manter-se agregadas. Por isso, a presença de pequenas partículas soltas no solo está associada à fragmentação dos agregados, tanto por processos químicos (ex: lixiviação de componentes solúveis em água) como por processos mecânicos, destacando-se, neste caso, o efeito da fricção do vento sobre a superfície (Alfaro, 2008).

De acordo com resultados experimentais obtidos por Iversen e White (Iversen e White, 1982) usando túnel de vento, a emissão de partículas inicia-se para  $u^*$  superior a  $0,21 \text{ m.s}^{-1}$ , tomando como referência partículas com diâmetro de  $77 \mu\text{m}$ . Os valores de  $u_t^*$  disponíveis na literatura mais recente variam entre  $5 \text{ m.s}^{-1}$  a valores superiores a  $10 \text{ m.s}^{-1}$  (Tabela II-1).

Tabela II-1: Valores de velocidade limite de fricção apresentados na literatura.

$u_t^*$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	Solo	Método	Referência
6 - 13	Sara Ocidental	observação espacial	(Helgren e Prospero, 1987)
$6,63 \pm 0,67$ a $9,08 \pm 1,01$	Sara-Sahel	observação espacial	(Chomette <i>et al.</i> , 1999)
6,5 – 20	Sara (Argélia)		(Callot <i>et al.</i> , 2000)
10 - 11	Bodélé	Medição de campo	(Koren, 2004)
10	Bodélé		(Bouet <i>et al.</i> , 2007)
6,8	Niger		(Alfaro, 2008)
9,3	Bodélé (Faya)	Modelação	
7,7	Bodélé (Chicha)	Modelação	

A relação entre a velocidade do vento e as características do solo é afetada pelo teor da água cuja associação com a textura do solo se pode traduzir num reforço da coesão das partículas e, consequentemente, num aumento da velocidade limite de fricção (Chepil, 1958; Shao *et al.*, 1996). Deste modo, necessário se torna a parametrização dos efeitos da humidade na modelação da emissão da poeira mineral. Com base na modelação, Fécan *et al.* (1999) demonstraram que a velocidade limite de fricção aumenta à medida que o teor da água retida no solo aumenta devido ao reforço da coesão das partículas pela ação das forças capilares. Porém, segundo os mesmos

autores, quando a humidade do solo é semelhante ou inferior à quantidade máxima de água absorvida, as forças capilares revelam-se insuficientes para aumentar significativamente a velocidade limite de fricção. Estudos experimentais desenvolvidos por Tegen *et al.* (2002) revelaram que a eficiência de emissão de poeira pode aumentar na ordem de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  quando se passa de solos constituídos pela areia grossa e solos argilosos para outras superfícies com maior potencial de erosão.

Não obstante as características do solo e a velocidade do vento serem variáveis cruciais para as emissões da poeira, a modelação dos processos em larga escala requer a integração de outros parâmetros igualmente importantes, tais como a cobertura do solo e a topografia da zona de emissão (Engelstaedter *et al.*, 2003; Ginoux *et al.*, 2001; Heinold *et al.*, 2009; Tegen *et al.*, 2002). A importância da topografia nas emissões da poeira mineral é evidenciada nos estudos de Prospero *et al.* (2002), o qual destaca a relevância das zonas de depressão no deserto do Sara para as emissões da poeira mineral na região. Note-se que, em geral, as depressões representam formas topográficas contíguas a grandes elevações, o que pode criar condições favoráveis, não somente para a acumulação de partículas resultantes da erosão das parcelas mais elevadas, mas igualmente para a formação de fluxos de vento propícios à suspensão dos sedimentos. Com efeito, na publicação anteriormente referida são apontadas algumas das regiões de emissão mais importantes: a bacia do Chott el Jerid que se situa na região centro-oeste da Tunísia e a bacia do Chott Melrhir situada no noroeste da Argélia, as quais ficam sob a influência das montanhas do Atlas, uma cadeia montanhosa que se estende desde a costa Atlântica no sudoeste até à Argélia e Mediterrâneo a noroeste, cobrindo parte do Marrocos e Tunísia (Figura II.2). Vários estudos [ex: (Koren *et al.*, 2006; Middleton e Goudie, 2001; Washington *et al.*, 2006)] têm estabelecido uma relação direta entre a presença das montanhas do Tibesi e do Ennedi (Norte do Chade) e os eventos de erupção da poeira na Depressão do Bodélé. Assim, os fluxos intensos de poeira observados na região devem-se à combinação de dois fatores: *i*) formação de um jato de vento (usualmente referido como *Bodélé Low Level Jet*) pelo efeito de tunelamento das cadeias montanhosas atrás mencionadas, que transporta grande quantidade de poeira depositada na zona do lago seco e *ii*) presença de grande quantidade de sedimentos resultantes da erosão das superfícies montanhosas expostas às intempéries (Middleton e Goudie, 2001). Na Figura II.2 é apresentada a região do Sara (parte ocidental e centro) e na Figura II.3 são ilustradas as principais zonas de emissão da poeira que abrangem as bacias Iullemmeden (parte do Níger) e Taoudeni (Mali e Mauritânia), as quais ficam cercadas por importantes cadeias montanhosas tais como as cadeias do Tibesi (Chade) e do Hoggar (Sul da Argélia). Devido à importância da faixa central e sul

do deserto nas emissões de poeira, essa região ganhou a denominação de **corredor da poeira do Sahel** (Moreno et al., 2006). Com base em dados da observação espacial do TOMS, Middleton e Goudie (2001) destacaram também a importância da referida região nas emissões da poeira mineral.



Figura II-2: Mapa do Norte de África ilustrando a região do Sara e a localização do arquipélago de Cabo Verde (adaptado do Google Maps).

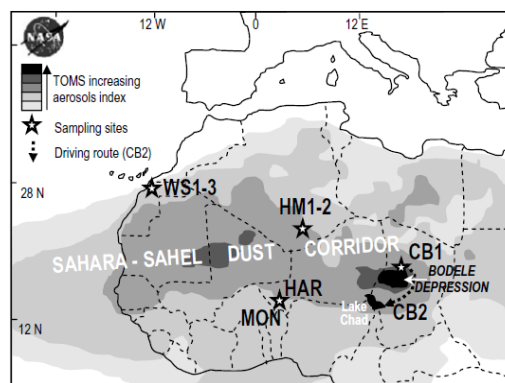


Figura II-3: Principais zonas de emissão da poeira mineral localizadas na faixa do Sahel (reproduzido de Moreno et al. (2006)).

Alguns estudos (D' Almeida e Schutz, 1983 e citações incluídas) sugerem que as partículas finas transportadas a partir do Sara até regiões distantes são originárias sobretudo de planícies onde existem depósitos de material “fresco” que se forma pela erosão de superfícies expostas a intempéries, sendo menor a importância das regiões povoadas por areias dunares. Assim sendo, a importância da Depressão do Bodélé como principal fonte de poeira na região do Norte de África advém sobretudo da presença de material aerotransportável originário da cadeia montanhosa do Tibesi (Middleton e Goudie, 2001). Contudo, não obstante a relevância dos processos erosivos para as emissões da poeira mineral, a importância do deserto do Sara como fonte de emissão da poeira também se deve à existência de extensas áreas com depósito de sedimentos originários da secagem de lagos paleolíticos (Engelstaedter et al., 2006).

Para além das variáveis de natureza geológica e topográfica, vários estudos têm destacado a influência das condições meteorológicas nas emissões da poeira no Norte de África e o seu transporte subsequente para as diversas regiões do globo. Por exemplo, a partir de dados de observações por satélite, Washington et al. (2005) revelaram que a variabilidade intrasazonal das emissões da poeira mineral na região do Bodélé (Chade) está associada ao centro de alta pressão da Líbia e à oscilação do gradiente de pressão que impulsiona os fluxos de ar do nordeste, os

quais incorporam o jato de vento local (*Bodélé Low Level Jet*) que é responsável pela erupção da poeira naquela região. Estudos desenvolvidos no âmbito do SAMUM (*Saharan Mineral dUst experiMent*) na região de Marrocos (Knippertz *et al.*, 2009) demonstraram que os eventos de poeira mais importantes observados entre maio e junho se relacionam com fluxos de ar frio provenientes do Mediterrâneo, em associação com ventos do leste e circulação ciclônica a sul da Montanha do Atlas. Segundo os mesmos autores, as emissões da poeira na região norte do Sara estão ainda relacionadas com fenômenos particulares de circulação do ar sobre o noroeste do continente africano e rajadas associadas a trovoadas secas sobre a região sariana do Mali e da Argélia. Ainda no âmbito do projeto SAMUM, dados das observações espaciais e de medições meteorológicas e de partículas atmosféricas no arquipélago de Cabo Verde (Cidade da Praia) (Knippertz *et al.*, 2011) revelaram uma forte relação entre as deslocções dos centros de alta pressão subtropicais e a emissão da poeira em diferentes regiões do Norte de África, nomeadamente na Mauritânia, Mali e Níger durante o Inverno (janeiro e fevereiro de 2008). A propósito da sazonalidade dos processos de emissão e transporte da poeira desértica, acredita-se que os fenômenos de subsidência em grande escala são responsáveis pelo transporte nas camadas atmosféricas mais baixas durante o inverno, enquanto os fenômenos convetivos intensos durante o verão provocam a elevação da poeira a altitudes que podem ultrapassar os 5 km .

Para as emissões do Norte de África, são registadas diversas fontes na contribuição de diferentes regiões, sendo mais importantes aquelas que se localizam na faixa ocidental e no centro do Sara (Middleton e Goudie, 2001; Moreno *et al.*, 2006). Com base em dados de observação por satélite, Middleton e Goudie (2001) destacaram a importância das regiões do ocidente da Mauritânia, Mali e Chade (com realce para a Depressão do Bodélé), em contraste com a região este do Norte de África e do Médio Oriente. A depressão do Bodélé é consensualmente considerada como sendo a mais importante zona de emissão da poeira no Norte de África e, provavelmente, a maior a nível mundial (Engelstaedter *et al.*, 2006; Goudie e Middleton, 2001), sendo a sua contribuição estimada entre 6 % a 18 % para a emissão global (Todd *et al.*, 2007) e cerca de 56 % para a emissão do Norte de África (Koren *et al.*, 2006). Dados de observação com o satélite MODIS (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*) revelaram a ocorrência de picos de emissão nesta região entre janeiro e março (Washington e Todd, 2005) e mínimos em julho e agosto (Engelstaedter *et al.*, 2006).



Tendo em conta os padrões de emissão da poeira na região do Sara, Engelstaedter *et al.* (2006) destacam as principais zonas de emissão, as quais apresentam ciclos sazonais marcantes: i) Depressão do Bodélé; ii) África ocidental, cobrindo parte da Mauritânia, Mali e Sul da Argélia; iii) noroeste de África, cobrindo a região nordeste da Argélia a sul das Montanhas do Atlas e a região central; iv) deserto da Líbia e v) deserto da Núbia, parte da região central do Egito e do Sudão.

### **Balanço das emissões da poeira mineral**

De uma maneira geral, a emissão da poeira mineral é quantificada com base em estimativas feitas por extrapolação de dados obtidos a partir da observação de fontes regionais específicas e por detecção remota através de satélites (Prospero *et al.*, 2002). Complementarmente às medições de campo e das observações espaciais, a modelação tem sido uma via importante revelando-se uma aplicação particularmente útil no estabelecimento de estimativas em larga escala. Contudo, persistem ainda dificuldades na parametrização da diversidade de fatores envolvidos nos processos de emissão, transporte e deposição das partículas, o que se traduz na capacidade ainda limitada de os modelos reproduzirem as condições reais. Por exemplo, Ginoux *et al.* (2001) assinalaram que na simulação da emissão de partículas com diâmetro acima dos 30 µm a velocidade limite de fricção aumenta com o tamanho das partículas, enquanto uma variação no sentido inverso é observada em experiências de campo ou em experiências com túnel de vento. Por outro lado, os mesmos autores apontam que a modelação produz velocidades limite de fricção inferiores às obtidas em túnel de vento, o que resulta numa estimativa de emissão de poeira em excesso.

A identificação das fontes tem sido feita com recurso a vários métodos: observações da superfície usando estações meteorológicas, simulação das trajetórias das massas de ar, uso de traçadores minerais, detecção remota e controlo da visibilidade no ar. Uma descrição sucinta destes métodos é apresentada em Middleton e Goudie (2001).

Dado que a emissão da poeira mineral é fortemente influenciada pela combinação de fatores geológicos, meteorológicos e climáticos, sendo não negligenciável a contribuição de fatores antropogénicos ligados aos usos do solo (ex: atividade agropecuária e a exploração mineira), os níveis de emissão revelam uma grande variabilidade espacial e temporal. A nível do globo, estima-se que a maior parte da poeira mineral tem origem no hemisfério Norte, sendo dominante a

emissão do Norte de África (Engelstaedter *et al.*, 2006; Goudie e Middleton, 2001) cuja contribuição para a emissão global é estimada entre 51 a 69 % (ex: citações em Luo *et al.*, 2003; Tanaka e Chiba, 2006).

As quantidades globais da poeira referidas na literatura compreendem intervalos de valores variados, fruto da variabilidade dos métodos utilizados, nomeadamente na parametrização dos fatores de emissão, e da variabilidade dos processos de emissão e transporte da poeira. Na Tabela II-2 são apresentadas algumas estimativas de emissão da poeira mineral a nível global e para o Norte de África, publicadas nas duas últimas décadas, enquanto na Tabela II-3 são apresentadas as estimativas de emissão para diferentes fontes na região do Sara.

Tabela II-2: Estimativas de emissão da poeira mineral a nível global e para o Norte de África (\*).

Ref.	Emissão Global (Tg/ano)	Norte de África (Tg/ano)
Callot <i>et al.</i> (2000)		760
Ozer (2000)		1 600
Penner <i>et al.</i> (2001)	2 150	
Ginoux <i>et al.</i> (2001) ( $0.1 < Dp < 6 \mu\text{m}$ )	1 604 – 1 960	
Chin <i>et al.</i> (2002)	1 650	
Werner <i>et al.</i> (2002)	1 060 $\pm$ 194	693
Tegen <i>et al.</i> (2002)	1100	
Zender <i>et al.</i> (2003) ( $Dp < 10 \mu\text{m}$ )	1 490 $\pm$ 160	
Luo <i>et al.</i> (2003)	1654	1 108
Ginoux <i>et al.</i> (2004)	1 950 – 2 400	1 400
Miller <i>et al.</i> (2004)	1 018	479 – 589
Tegen <i>et al.</i> (2004)		1 921
Kaufman <i>et al.</i> (2005)		240 $\pm$ 80
Jickells <i>et al.</i> (2005)	1 790	
Tanaka e Chiba (2006)	1 877	1 087
Huneus <i>et al.</i> (2011)	500 – 4 400	400 – 2 200

(\*) Publicações a partir de 2000.

Tabela II-3: Estimativas de emissão da poeira mineral em algumas regiões do Sara.

Referência	Zona de emissão	Quantidade /período
Swap <i>et al.</i> (1996)	Noroeste de África (*)	130 (1990), 460 (1991) e 420 (1992) (Tg/ano)
Marticorena e Bergametti (1996)	Sara Ocidental	665 (1991) e 586 (1992) (Tg/ano)
Callot <i>et al.</i> (2000)	Sara Centro-Occidental	760 Tg/ano
Koren <i>et al.</i> (2006)	Depressão do Bodélé	60 Tg/ano 0,7 Tg/dia
Todd <i>et al.</i> (2007)	Depressão do Bodélé	1,2 Tg/dia

(\*)- Referente ao transporte da poeira sobre o Atlântico Norte.

### 2.1.3 Transporte Atmosférico da Poeira Mineral

O transporte da poeira é governado pelos fenômenos de circulação atmosférica que ocorrem em diferentes escalas, desde a escala local e diária (ex: elevação das partículas do solo pelos processos convetivos e pela turbulência nas zonas de emissão) à escala sinótica e global (ex: transporte sazonal e intercontinental da poeira pelos campos de vento). À escala global, a circulação atmosférica é governada por três forças fundamentais: a gravidade, o gradiente da pressão e a força de Coriolis (Jacob, 1999; Seinfeld e Pandis, 2006). A gravidade e o gradiente da pressão são responsáveis pelos fluxos verticais, enquanto os fluxos horizontais são governados pelo balanço entre o gradiente da pressão e a força de Coriolis. A nível da camada limite atmosférica (CLA), a qual se estende até uma altitude de aproximadamente 1 km, o fluxo horizontal é influenciado pela fricção com a superfície, o que dá origem aos fenômenos de turbulência (Jacob, 1999; Seinfeld e Pandis, 2006). O gradiente horizontal da pressão é consequência do aquecimento diferenciado da superfície da Terra pela radiação solar. Embora o ar flua no sentido de altas para baixas pressões, o movimento giratório do planeta imprime uma deflexão ao fluxo pela ação da força de Coriolis. O balanço entre a força de Coriolis, o gradiente da pressão e a fricção da superfície leva a que os fluxos atmosféricos desenvolvam processos de troca de calor em larga escala cujos efeitos se traduzem, nomeadamente, nas variações da humidade relativa do ar e nos processos de condensação, assim como nos processos convetivos associados ao deslocamento de grandes massas de ar (Jacob, 1999).

À escala das partículas, pode-se considerar que o transporte da poeira mineral se desenvolve essencialmente por intermédio de três processos: advecção, convecção e turbulência (Ginoux *et al.*, 2001; Mbourou *et al.*, 1997). Para a ocorrência destes processos, um papel determinante é atribuído às condições atmosféricas nas áreas de emissão, nomeadamente a precipitação, as oscilações térmicas e os ventos locais que exercem uma grande influência sobre as propriedades da camada de mistura. Estes processos meteorológicos têm relação direta com a formação de sistemas atmosféricos de larga escala, nomeadamente a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e a Oscilação do Atlântico Norte (NAO – *North Atlantic Oscillation*). A propósito, baseando-se em dados da modelação e das observações espaciais, Ginoux *et al.* (2004) estabeleceram relação direta entre as oscilações sazonais da ZCIT e as diferenças de emissão da poeira mineral observadas entre o Sara e o Sahel. Por outro lado, os mesmos autores observaram que a NAO

exerce forte influência sobre a variabilidade sazonal e interanual das emissões e transporte intercontinental da poeira a partir das referidas regiões do Norte de África.

A nível regional (Norte de África) outros sistemas adquirem importância particular na emissão e transporte da poeira mineral, destacando-se os ventos alísios, os ciclones tropicais e as monções (Cuesta *et al.*, 2010; Knippertz e Fink, 2006; Middleton e Goudie, 2001). A influência de cada um destes sistemas sobre o clima do Norte de África é determinada pela ZCIT cujas deslocações sazonais estão na origem da transição entre a estação seca, marcada pela predominância de um vento quente e seco (o harmatã) e a estação húmida, marcada pelo ar húmido da região equatorial (a monção) (Engelstaedter *et al.*, 2006; Mbourou *et al.*, 1997). Deste modo, a ZCIT interfere no ciclo da poeira mineral, nomeadamente através do ciclo da precipitação que é um fator importante da erodibilidade da superfície do solo e de remoção das partículas da atmosfera pelo mecanismo da deposição húmida. Na Figura II-4 é ilustrada a variação da ZCIT e a distribuição da precipitação sobre o continente africano entre dois períodos do ano (junho a setembro e janeiro a março).

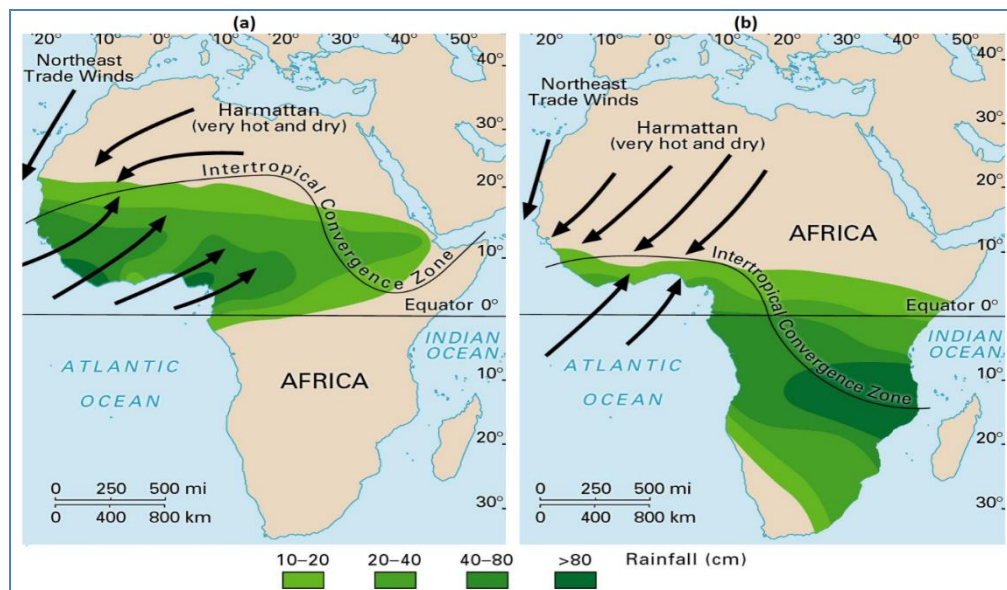


Figura II-4: Padrões do vento e da precipitação na monção oeste-africana: (a) junho a setembro; (b) janeiro a março - transcrito da Encyclopedia Britannica (URL4).

Não obstante a interferência dos fenómenos de circulação à escala global no ciclo da poeira do Sara, os fenómenos atmosféricos regionais são determinantes para os processos de emissão e introdução da poeira na atmosfera. A nível regional, a mobilização da poeira é modelada pela onda este-africana (*African Easterly Waves - AEW*), um vento que sopra na direção este-oeste, em

intervalos de tempo variáveis entre 3 a 5 dias (Burpee, 1972; Jones *et al.*, 2003; Middleton e Goudie, 2001) ou 6 a 9 dias, com velocidades à volta de 8 e 8,5 m s<sup>-1</sup> (Jones *et al.*, 2003). Estima-se que a AEW é responsável por cerca de 20 % da poeira introduzida na atmosfera do Norte de África e que contribui em cerca de 10 % a 20 % para a variação sazonal da concentração da poeira no Atlântico Norte durante o período de Verão (Jones *et al.*, 2003).

Para além da AEW outros tipos de vento estão associados aos fluxos de poeira na região do Sara, destacando-se o jato de baixa altitude, denominado “*Low Level Jet*” (LLJ) e a camada de ar saariana (*Saharan Air Layer* - SAL) (Dunion e Velden, 2004). As intensas erupções de poeira frequentemente observadas na região do Bodélé devem-se sobretudo ao jato de ar que se forma entre as cadeias montanhosas da região (frequentemente referido como *Bodélé Low Level Jet*), cuja magnitude é determinada pelo sistema de alta pressão da Líbia (Washington e Todd, 2005).

A combinação entre os fenómenos atmosféricos locais e os de grande escala resulta no transporte da poeira mineral do Sara a longa distância. Por exemplo, Prospero *et al.* (1981) associaram o transporte da poeira mineral do Norte de África para o Sul do continente americano aos ventos que sopram do noroeste e do este-oeste e as variações sazonais nos fluxos de poeira na região às deslocações sazonais da ZCIT. Os ciclos anuais de poeira e as deslocações sazonais da ZCIT são igualmente referidos por Engelstaedtler *et al.* (2006) que destacaram ainda os efeitos da ZCIT na distribuição da precipitação. Ganor e Mamane (1982) associaram o transporte da poeira mineral do Sara sobre o Mediterrâneo Oriental com as frentes de baixa pressão no norte de África durante a estação da primavera. Segundo D’Almeida (1986), grande quantidade de poeira originária do Sara é transportada para a região do Golfo da Guiné nos meses de dezembro a fevereiro sob a influência do harmatão. Goudie e Middleton (Goudie e Middleton, 2001) associaram os surtos de poeira no Atlântico Norte durante o Verão às perturbações convetivas que se desenvolvem sobre a região do Sara-Sahel entre 15 a 20° N.

Prospero e Carlson (1972), sugeriram que durante o Verão, o transporte da poeira mineral do Sara sobre o Atlântico tropical ocorria a grandes altitudes, no interior da camada SAL, à qual se sobrepõe a zona de inversão dos ventos alíseos, à volta de 1,5 a 5 ou 7 km acima do nível do mar. Este padrão de circulação dos ventos justifica o facto de as concentrações da poeira mineral na região norte-ocidental do Atlântico tropical serem elevadas durante o Verão, em contraste com as baixas concentrações observadas na região norte-este. Durante o período de Inverno, o transporte da poeira mineral do Sara ocorre na camada mais baixa da atmosfera, entre 1,5 e 3 km

de altitude (altitude de circulação dos ventos alísios) e, conseqüentemente, as concentrações do material na região nordeste do Atlântico tornam-se mais elevadas à superfície (Chiapello *et al.*, 1995). Por outro lado, vários estudos [ex: (Ansmann *et al.*, 2009; Ben-Ami *et al.*, 2009; Formenti *et al.*, 2008)] têm revelado que o transporte da poeira do Norte de África apresenta uma estrutura vertical estratificada cujo perfil varia sazonal e geograficamente, tanto em termos de composição, como em termos de extensão. Refira-se que os fluxos atmosféricos na vertical são determinados sobretudo pelos processos convetivos e pela gravidade.

Segundo Mbourou *et al.* (1997), a advecção da poeira sobre a região ocidental da África deve-se ao harmatão que flui a partir do Sara e atravessa o Sahel em direção à costa da Guiné. Prospero e Carlson (1981) associaram a erupção da poeira na região ocidental do Sara e o seu transporte sobre o Oceano Atlântico à formação da camada SAL. Os mesmos autores explicaram a formação desta camada admitindo que a superfície quente do deserto e a instabilidade gerada pelos gradientes de temperatura originavam as correntes convetivas intensas que podiam elevar a poeira para o topo da camada de mistura. Segundo os mesmos autores, a influência da corrente este-oeste faz com que a camada SAL se desloque sobre o Oceano Atlântico transportando consigo grande quantidade de poeira. A extensão desta camada e a sua relativa estabilidade, associadas à elevada concentração da poeira nela contida, permitem que a poeira do Sara seja transportada até regiões longínquas, podendo atingir as Caraíbas e a América do Sul (Ansmann *et al.*, 2009; Prospero e Lamb, 2003).

Tendo em conta que entre a costa ocidental do deserto do Sara e o Oceano Atlântico predominam os ventos alísios provenientes do Norte, a combinação com a massa de ar carregada de poeira proveniente do deserto dá origem aos fluxos intensos que são observados na região atlântica, nomeadamente no arquipélago de Cabo Verde (Almeida-Silva *et al.*, 2013; Chiapello *et al.*, 1997, 1995) e na Península Ibérica (Guerrero-Rascado *et al.*, 2009). A importância das correntes convetivas para o transporte da poeira do deserto é ainda referida por Ganor e Mamane (1982) que associaram os fenómenos locais (a nível das fontes) às flutuações no fluxo de poeira observadas entre os períodos diurno e noturno na região mediterrânica. A variabilidade dos fluxos de poeira à escala diária é igualmente referida nos estudos de Mbourou *et al.* (1997).

### Principais trajetórias da poeira do Sara

Com base em dados de observação por satélite e de medições da concentração da poeira em diferentes regiões do globo, vários estudos sugerem a existência de três direcções predominantes para o transporte da poeira do Norte de África (Engelstaedter *et al.*, 2006; Goudie e Middleton, 2001): *i)* para o ocidente, sobre o Oceano Atlântico; *ii)* para o norte, sobre o Mediterrâneo e o sul da Europa; *iii)* para o oriente, sobre o Mediterrâneo oriental e Médio Oriente. A trajetória da poeira do Sara na direcção Sul, nomeadamente para o Golfo da Guiné, é igualmente referida na literatura. Em estudos desenvolvidos por D'Almeida (1986), estima-se que cerca de 60 % dos fluxos de poeira do deserto se deslocam na direcção sul, para o Golfo da Guiné, 28 % em direcção ao ocidente, para o Atlântico Norte e 12 % na direcção norte, para a Europa. Todavia, outros estudos sugerem que o transporte para a região Sul seja sobretudo da queima da biomassa (Prospero *et al.*, 2002), sendo a trajetória sobre o Oceano Atlântico considerada a predominante em relação às restantes (Goudie e Middleton, 2001 e citações incluídas), estimando-se em cerca de 30 a 50 % o seu peso no total dos fluxos de poeira originários do Norte de África. Na Figura II-5 são ilustradas as diferentes trajetórias da poeira mineral do Norte de África e as principais zonas de emissão, assim como os períodos do ano em que predominam.

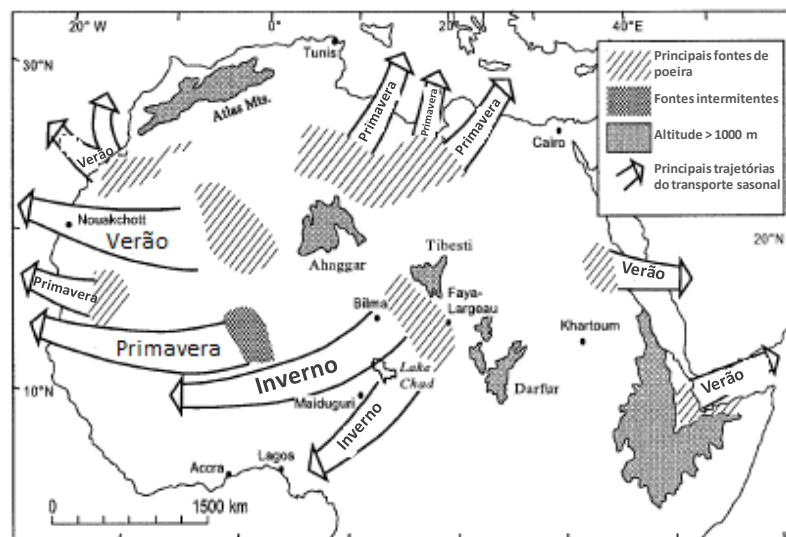


Figura II-5: Principais trajetórias da poeira mineral do Sara (adaptado de Middleton e Goudie (2001)).

Baseando em estudos de campo na ilha do Sal (Cabo Verde), Chiapello *et al.* (1997) estimaram que as massas de ar provenientes do noroeste do Sahara são responsáveis por mais do que 50 % dos eventos de poeira observados na ilha, enquanto as massas de ar originárias da região

Saheliana e da região sul e central do Sahara contribuíram em cerca de 11 % e 32 % do total dos eventos de poeira, respetivamente. Segundo os mesmos autores, os eventos de poeira provenientes do norte e do ocidente foram mais frequentes, pois ocorreram ao longo do período de seca, sendo predominantes nos meses de outubro, março e abril, mas foram menos intensos quando comparados com os eventos de origem nas regiões sul e central do Sahara e do Sahel.

A variação sazonal das emissões e do transporte da poeira do norte de África sobre o arquipélago de Cabo Verde está associada às variações das condições meteorológicas na região desértica durante o ano, para além da influência de outros sistemas, nomeadamente as oscilações do anticiclone dos Açores. Com base em dados recolhidos no âmbito do SAMUM-2, Knippertz *et al.* (2011) sugeriram que os fluxos da poeira do Norte de África sobre a Cidade da Praia durante o período de Inverno (especificamente em janeiro e fevereiro de 2008) estão intimamente relacionados com as deslocções e intensificação dos sistemas de alta pressão de latitude média (subtropical) e com os gradientes de pressão associados que se formam na parte sul destes sistemas. Nessa época do ano, o transporte da poeira do Norte de África ocorre normalmente a baixas altitudes (entre 1 e 2 km) e transcorre o Oceano Atlântico em direção ao Sul da América. Em períodos de vento superficial moderado, desenvolve-se uma camada de aerossol marinho, que muitas vezes se mistura com a poeira por cima, podendo conter ainda fumaça originária da região sudoeste do continente africano. No entanto, segundo os mesmos autores, a penetração de perturbações extratropicais para baixas latitudes pode originar períodos de céu limpo.



## 2.1.4 Deposição da Poeira Mineral

A remoção dos compostos particulados da atmosfera pode processar-se por intermédio de reações químicas ou por via da deposição. Para a poeira mineral, o principal mecanismo de remoção é a deposição, a qual pode ser subdividida em duas categorias principais: **deposição seca** e **deposição húmida** (Engelstaedter *et al.*, 2006; Tegen e Fung, 1994). A deposição seca está associada aos movimentos verticais que envolvem a força gravítica, a turbulência e a difusão browniana, a primeira determinando o movimento de queda, enquanto as duas últimas influenciam tanto a queda como os movimentos ascendentes (Tegen e Fung, 1994; Zender *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2001). Por sua vez, a deposição de partículas por via húmida está associada aos processos de precipitação (chuva, neve e nevoeiro) e pode envolver dois mecanismos principais: remoção por colisão das gotas com as partículas localizadas no interior e abaixo das nuvens – lavagem (*scavenging*) – e remoção por incorporação das partículas nas gotas devido a sua ação como núcleos de condensação (Seinfeld e Pandis, 2006; Warneck, 2000; Zender *et al.*, 2003).

Os mecanismos de deposição anteriormente mencionados são fortemente dependentes das características da poeira (composição química e distribuição do tamanho das partículas) e do estado da atmosfera, sendo determinantes os efeitos da circulação das massas de ar na deposição seca e os efeitos relativos aos fenómenos de condensação e à precipitação na deposição húmida. O efeito combinado dos fatores mencionados leva a que importância (peso) relativa(o) de cada um dos mecanismos de deposição seja variável e, concomitantemente, a concentração da poeira e o seu transporte apresentem uma grande variabilidade temporal e espacial. Com efeito, a importância da gravidade na sedimentação leva a que as partículas grosseiras (nomeadamente as de tamanho superior a 60  $\mu\text{m}$ ) sejam removidas da atmosfera com relativa facilidade (à escala de horas), depositando-se, por isso, na proximidade das áreas de emissão (Duce, 1995), a não ser que fiquem sujeitas a eventos particulares (ex: frentes tropicais e furacões) podendo, nestes casos, ser arrastadas para distâncias de alguns milhares de quilómetros. As partículas mais pequenas (tipicamente inferiores a 60  $\mu\text{m}$ ) são facilmente suspensas pelos movimentos verticais do ar resultantes dos processos convetivos e podem atingir altitudes de alguns quilómetros (Schulz *et al.*, 1998), o que faz com que permaneçam na atmosfera por intervalos de tempo mais prolongados (até aproximadamente 2 semanas) (Duce, 1995; Zender *et al.*, 2003) e se tornem suscetíveis ao transporte para distâncias significativas da origem. Por exemplo, tomando como referência uma distância extrema de 6 000 km a partir do Sara, Schutz e Jaenicke (1974)

estimaram que cerca de 75 % das partículas com tamanho acima de 40  $\mu\text{m}$  se depositam na proximidade das fontes e cerca de 25 % se depositam no oceano durante o transporte. Resultados da modelação e da observação por satélite, sugerem que a deposição de partículas com tamanho inferior a 2,5  $\mu\text{m}$  seja dominada pela via húmida dada a ineficiência da deposição seca para esta faixa de tamanhos (Zender *et al.*, 2003). Por esta razão, o transporte a longa distância da poeira mineral do Sara envolve sobretudo as partículas PM<sub>2.5</sub> (Schulz *et al.*, 1998). Dada a sua maior facilidade de dispersão, as partículas mais finas ( $D_p \sim 1 \mu\text{m}$ ) podem ser distribuídas por todo o globo, sendo por isso observadas em regiões remotas em relação às suas fontes de origem (Tanaka e Chiba, 2006).

A dependência dos mecanismos de deposição em relação ao estado da atmosfera releva ainda a importância do vento e da precipitação na concentração e transporte da poeira mineral. Para o caso da deposição por via húmida a eficiência de captura das partículas pelas gotas precipitantes e a velocidade de queda da fase aquosa são aspetos determinantes e que dependem tanto da distribuição do tamanho das gotas como do tamanho das partículas da poeira em suspensão (Seinfeld e Pandis 2006). Com base em modelação, Zender *et al.* (2003) observaram que a deposição húmida é dominante na remoção das partículas em regiões distantes da sua origem e pode representar entre 41 % da deposição global e 89 % da deposição nos oceanos. Em estudos anteriores, Guerzoni *et al.* (1999) observaram uma contribuição considerável da deposição eólica para os sedimentos das águas “offshore” da bacia do Mediterrâneo, estimando desde cerca de 50 % até mais de 80 % de contribuição. D’Almeida (1986) estimou que a poeira transportada do Sara para o ocidente podia contribuir até cerca de 75 % para a formação dos sedimentos marinhos na região equatorial do Atlântico Norte. Pelos aspetos apontados, Tanaka e Chiba (2006) sugeriram que, em larga escala, a deposição seca é dominante podendo atingir mais de 60 %.

Uma via alternativa de deposição húmida do aerossol atmosférico refere-se à remoção das partículas por incorporação nas gotas de água. Contudo, tendo em conta a fraca capacidade da poeira mineral em agir isoladamente como núcleo de condensação (Andreae e Rosenfeld 2008), o mecanismo de remoção da atmosfera por via da precipitação no interior das gotas (e da neve) é considerado pouco provável. Porém, alguns estudos (Arimoto, 2001; Duce e Tindale, 1991; Fan *et al.*, 2004) têm enfatizado o papel das reações químicas à superfície da poeira mineral na modificação das suas propriedades higroscópicas, o que se traduz num aumento de capacidade das partículas agirem como núcleos de condensação e, conseqüentemente, numa maior probabilidade de deposição por via húmida. Por exemplo, nos estudos desenvolvidos por Arimoto

(2001) estima-se que devido às reações de superfície, a poeira mineral das atmosferas poluídas é mais facilmente depositada por via húmida do que a poeira das atmosferas menos poluídas. Comparando os resultados obtidos na região do Pacífico Norte com resultados precedentes de Duce *et al.* (1991) na região do Atlântico Norte, os autores verificaram que as concentrações de poeira na água da chuva do Pacífico Norte são cinco vezes superiores às concentrações observadas na água da chuva do Atlântico Norte.

Devido às dificuldades na medição direta por períodos de tempo longos e abrangendo grandes áreas, a maior parte dos dados sobre a deposição da poeira mineral em larga escala refere-se a estimativas baseadas na modelação. Para medições em superfícies limitadas, vários métodos baseados em cálculos numéricos e em medições diretas (ex: túnel de vento e medições de campo) são referidos na literatura [ex: ver citações em Seinfeld e Pandis (2006) e em Goossens e Rajot (2008)]. Na

Tabela II-4 é apresentada uma síntese das estimativas para a deposição da poeira mineral a nível global, no Oceano Atlântico e no Norte de África. Estimativas de deposição para outras regiões do globo (oceanos e zonas continentais) podem ser consultadas em Goudie e Middleton (2001), Engelstaedter *et al.* (2006) e Tanaka e Chiba (2006).

Tabela II-4: Estimativas da deposição da poeira mineral.

Ref	Região	DS (Tg/ano)	DH (Tg/ano)	DT (Tg/ano)
Zender <i>et al.</i> (2003)	Oceano Atlântico (Norte)	--	--	178
	Global	866	607	--
Ginoux <i>et al.</i> (2004)	Norte de África	1 062	60	--
	Oceano Atlântico (Norte)	128	33	161
Tanaka e Chiba (2006)	Norte de África	723	363	--
	Global	1 202	675	--
Huneus <i>et al.</i> (2011)	Global	37 – 2 791	295 – 1 382	676 – 4 359

DS – Deposição seca; DH- deposição húmida; DT – Deposição total.

## 2.2 COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DA POEIRA MINERAL NA ATMOSFERA

### 2.2.1 Introdução

A composição química e a distribuição por tamanho do aerossol atmosférico são dois parâmetros chave para a compreensão das suas propriedades e interações e para a avaliação dos seus efeitos. Por exemplo, do ponto de vista epidemiológico sabe-se que a fração inalável (usualmente referida como PM<sub>10</sub>) pode representar um risco para a saúde. Por outro lado, o potencial de efeitos adversos do aerossol mineral sobre a saúde é reforçado pela incorporação de espécies tóxicas como o carbono negro (ou fuligem), alguns compostos orgânicos (ex: os da família dos HPAs, dos PCBs, as dioxinas e os pesticidas) e os metais pesados (ex: Pb, Hg e As). A distribuição do tamanho das partículas é ainda um fator determinante das propriedades microfísicas do aerossol mineral, o que tem implicações do ponto de vista climático. Relativamente à composição química, sabe-se ainda que os óxidos minerais da poeira desempenham um papel importante nas reacções heterogéneas envolvendo espécies determinantes da reatividade atmosférica, nomeadamente a reacção de agentes oxidantes como os óxidos de azoto (genericamente representados por NO<sub>x</sub>), o ozono (O<sub>3</sub>) e os radicais OH e HO<sub>2</sub> (Dentener *et al.*, 1996; Usher *et al.*, 2003; Zhang e Carmichael, 1999), assim como de uma grande variedade de espécies parceiras, nomeadamente os COVs [(Usher *et al.*, 2003) e citações incluídas]. Uma consequência imediata das reacções heterogéneas é a modificação do potencial oxidativo da atmosfera, o que tem implicações, de entre outras, na concentração de espécies absorventes da radiação solar e terrestre, como é o caso dos gases de estufa (ex: N<sub>2</sub>O, CFCs e O<sub>3</sub>). Outra consequência importante dos processos heterogéneos envolvendo a poeira mineral tem a ver com a modificação das suas propriedades superficiais, o que influencia a ação das partículas como núcleos de condensação.

Nas secções que seguem são descritos os principais constituintes do aerossol mineral, a distribuição por tamanho das partículas, assim como os efeitos sobre o ambiente e sobre a saúde humana associados aos dois parâmetros.

### 2.2.2 Composição Química da Poeira Mineral

De uma maneira geral, o aerossol atmosférico é uma mistura complexa de vários componentes cujas proporções variam no espaço e no tempo, fruto da variabilidade dos processos de emissão, transporte, transformações (incluem reações químicas e conversões de fase) e de remoção da atmosfera. Do ponto de vista espacial, podem ser distinguidos, basicamente, três tipos de aerossol (Junge, 1963 - citado por Warneck (2000)): aerossol continental, aerossol marinho e aerossol de fundo troposférico. A composição química dos dois primeiros é determinada pelos materiais originários de fontes próximas, os quais são modificados pela incorporação de componentes oriundos de processos antropogénicos (ex: produtos da queima dos combustíveis fósseis – SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e fuligem) e de espécies secundárias resultantes das reações químicas e outros processos de conversão gás-partícula na atmosfera (ex: aerossóis de sulfato, nitrato e amónio). Por seu turno, o aerossol de fundo representa um estado mais antigo (isto é mais modificado) do que os outros dois anteriores.

O aerossol mineral apresenta usualmente uma composição semelhante à do solo de origem. Porém, as partículas envolvidas nos processos de transporte a longas distâncias podem apresentar uma composição diferente da composição na origem devido à influência de múltiplos fatores, designadamente os processos multifásicos envolvendo a adsorção e as reações químicas de gases e partículas à superfície da poeira e a seletividade dos mecanismos de remoção das partículas cujos efeitos se podem traduzir na diminuição ou enriquecimento de uns constituintes em relação a outros (Schutz e Seibert, 1987).

Dos elementos inventariados no aerossol mineral do Sara (Eltayeb *et al.*, 2001; Gomes *et al.*, 1990; Masmoudi *et al.*, 2002) destacam-se o Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Mn e Sr, sendo o Si, Al e Ca os elementos maioritários. Em geral, a concentração destes elementos é variável com o tamanho das partículas e com a localização geográfica da zona de estudo em relação às fontes de emissão. Por exemplo, em estudos com aerossol da região norte do Sara (margem sul do Atlas), Gomes *et al.* (1990) observaram semelhanças na distribuição dos elementos Si, Al e Ca, facto que, segundo os autores, tem a ver com a presença predominante de minerais como quartzo, calcite e argila, os quais apresentam partículas de tamanho semelhante. Estudos realizados por Eltayeb *et al.* (2001) com aerossóis na região sul do Sara (El-Damer - Sudão) revelaram que as concentrações relativas dos elementos Ca, Mn, Fe e Sr, apresentam uma tendência crescente da massa à medida que o tamanho diminui, com valores máximos à volta de 10 µm e mantêm-se praticamente constantes

abaixo de 10  $\mu\text{m}$  até 0,25  $\mu\text{m}$ . Segundo os mesmos autores, os elementos Al, K e Rb apresentam um enriquecimento crescente com o tamanho para todo o intervalo de 0,25 a 150  $\mu\text{m}$ , enquanto para o elemento Si a concentração relativa se mantém praticamente inalterada ao longo da gama de tamanhos. Os elementos Cr, Ti e Zr apresentam concentrações relativas mais altas na gama das partículas grosseiras, com diminuição significativa na faixa de tamanhos abaixo de 16  $\mu\text{m}$ .

De modo semelhante ao solo, a composição da poeira mineral é representada maioritariamente por óxidos minerais, sendo predominantes os óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ferro (sobretudo na forma da hematite -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cálcio ( $\text{CaO}$ ), magnésio ( $\text{MgO}$ ) e potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Para além dos óxidos, o solo apresenta ainda frações importantes de sulfatos (ex: gipsita -  $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), carbonatos (ex:  $\text{CaCO}_3$ ), água e matéria orgânica (ex: detritos de animais e de plantas, e compostos húmicos). Na Tabela II-5 encontra-se resumida a informação relativa à composição média do solo a nível global e a concentração de alguns elementos em solos da região do Sara.

Tabela II-5: Composição média da crosta terrestre (% mássica).

Elemento	Global Rudnick e Gao (2003)	Sara	
		Reguigui <i>et al.</i> (2002)	Moreno <i>et al.</i> (2006)
$\text{SiO}_2$	66,6	--	50,8
$\text{TiO}_2$	0,64	--	0,66
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15,4	--	6,96
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,04 <sup>(*)</sup>	4,5	3,80
$\text{MnO}$	0,1	--	0,08
$\text{MgO}$	2,48	--	2,46
$\text{CaO}$	3,59	--	14,25
$\text{Na}_2\text{O}$	3,27	1,3	0,83
$\text{K}_2\text{O}$	2,8	7,6	1,65
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,15	--	--

(\*) Fe total na forma de  $\text{FeO}$ .

### 2.2.3 Distribuição por tamanho das partículas do aerossol

De uma maneira geral, as partículas do aerossol atmosférico distribuem-se por uma vasta gama de tamanhos, desde alguns nanómetros até cerca de 100  $\mu\text{m}$  (Seinfeld e Pandis, 2006). Do ponto de vista físico, a distribuição por tamanho das partículas atmosféricas está intimamente relacionada com os mecanismos de formação, com a composição química e com as interações na atmosfera (i.e., reações químicas e conversões de fase). Relativamente aos mecanismos de formação, sabe-se que as partículas geradas por fontes primárias apresentam tamanhos que vão desde 0,1  $\mu\text{m}$  a mais de 100  $\mu\text{m}$ , enquanto as partículas secundárias se concentram essencialmente na fração submicrométrica ( $D_p < 1 \mu\text{m}$ ). A combinação entre os fatores mencionados e os processos de transporte e remoção das partículas induz a variações temporais e espaciais mais ou menos substanciais das concentrações relativas às diferentes frações granulométricas.

Em termos operacionais, a classificação granulométrica das partículas do aerossol é feita usualmente com base no pressuposto de que têm forma esférica, tomando como referência o comportamento aerodinâmico das mesmas. Deste modo, as partículas são distribuídas em intervalos específicos de diâmetro ( $\Delta D_p$ ) ou do raio ( $\Delta r_p$ ) e a concentração correspondente a cada intervalo de tamanho é expressa em termos de massa (m), número (N), volume (V) ou área superficial (S). Uma vez que o diâmetro das partículas numa população de aerossóis varia na ordem de várias magnitudes, o uso direto das grandezas atrás referidas revela-se por vezes inconveniente, pelo que é usualmente adotada a forma logarítmica das respetivas funções (D'Almeida e Schutz, 1983; Seinfeld e Pandis, 2006).

A classificação do aerossol em termos do tamanho das partículas é usualmente feita considerando a sua divisão em duas grandes frações: a fração fina que é formada por partículas com tamanho inferior a 2.5  $\mu\text{m}$  (classificadas como PM<sub>2.5</sub>) e a fração grosseira que é formada por partículas com tamanho superior a 2.5  $\mu\text{m}$  (Seinfeld e Pandis, 2006). Não obstante a utilidade deste esquema de classificação, nomeadamente no domínio da gestão da qualidade do ar e para fins de saúde pública, a distribuição do tamanho das partículas do aerossol natural apresenta valores máximos em diversos intervalos específicos de diâmetro (ou de raio), sendo cada intervalo classificado como um “**modo**” ou moda. Whitby e Cantrell (1976), citados por Seinfeld e Pandis (2006), propuseram um perfil multimodal da distribuição por tamanho dos aerossóis atmosféricos, o qual se encontra esquematizado na Figura II-6. Contudo, a classificação

granulométrica de uma amostra de aerossol cujas partículas se situam numa determinada faixa de tamanho (ex:  $D_p < 10 \mu\text{m}$ ) é normalmente feita tomando como base um número fixo de intervalos de tamanho (ou frações granulométricas). Em geral, estes intervalos são definidos de modo a obter igual variação da expressão logarítmica do tamanho das partículas (Foret *et al.*, 2006 e citações incluídas).

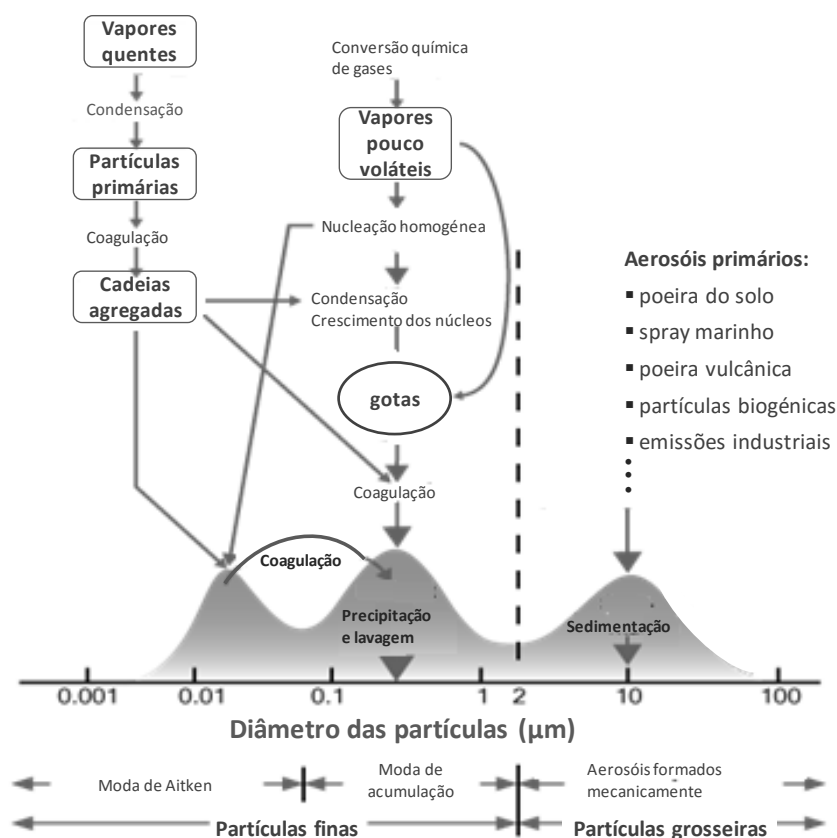


Figura II-6: Esquema geral de distribuição por tamanho do aerossol atmosférico e os principais mecanismos de formação e de remoção das partículas da atmosfera (adaptado de Seinfeld e Pandis (2006), p.59).

O modo de Aitken é constituído por partículas de tamanho inferior a  $0,08 \mu\text{m}$ , as quais se formam sobretudo pelos processos de conversão gás-partícula na atmosfera (reações químicas, coagulação e condensação/nucleação) (Warneck, 2000), mas também a partir de fontes primárias, nomeadamente pela queima dos combustíveis fósseis e da biomassa (Jöller *et al.*, 2005). Em termos de composição química, este modo é caracterizado pela presença do aerossol carbonáceo, geralmente representado em termos de carbono negro, ou elementar (EC – *elemental carbon*) e de carbono orgânico (OC – *organic carbon*) e por aerossóis secundários de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , assim como pela presença de espécies metálicas tais como os metais alcalinos



(ex: Na e K) e alcalino-terrosos (ex: Mg e Ca) e alguns metais de transição (ex: Zn, Pb, V, Cu e Sb). Ao longo de décadas, vários estudos (Andreae *et al.*, 1998, 1988; Davison *et al.*, 1974; Gaudichet *et al.*, 1995; Jöller *et al.*, 2005) têm demonstrado que a presença de espécies metálicas na fração ultrafina está associada sobretudo às emissões da queima da biomassa e dos combustíveis fósseis, o que se justifica pelo facto de muitos dos metais terem funções importantes no metabolismo das plantas, sendo uns classificados como macronutrientes (ex: K, Mg e Ca) e outros como micronutrientes (ex: Zn, Fe e Cu) (Barker e Pilbeam, 2007). A presença dos elementos metálicos sem função metabólica (ex: Pb, V e Sb) pode estar associado à incorporação de impurezas minerais no material combustível, sendo esta uma via adicional para a presença dos metais nutrientes no aerossol da queima.

O modo de acumulação inclui partículas resultantes da aglomeração de partículas menores (as do modo de Aitken), nomeadamente através da condensação sobre estas de vapores de baixa volatilidade e da sua coagulação, assim como partículas originárias de reações químicas (especialmente reações em fase aquosa) e das emissões primárias, nomeadamente da queima da biomassa (Seinfeld e Pandis, 2006; Warneck, 2000). Contudo, os componentes minerais (incluindo alguns compostos dos metais anteriormente citados, sobretudo os respetivos óxidos) estão igualmente presentes na fração submicrométrica (Warneck, 2000). Embora a composição química deste modo seja qualitativamente similar a aquela do modo de Aitken, que é um potencial precursor, a proporção entre os componentes pode variar consideravelmente de um modo para outro, fruto da dependência dos mecanismos de formação, transporte e remoção das partículas em relação aos respetivos tamanhos.

O modo grosseiro é usualmente definido pelas partículas com tamanho superior a 2,5 µm, as quais resultam essencialmente de processos mecânicos, nomeadamente a ação do vento sobre a superfície do solo e do mar (donde se formam o aerossol mineral e o aerossol marinho, respetivamente) e das emissões antropogénicas (ex: poeira industrial e a resuspensão da poeira pelo tráfego rodoviário). Contudo, a contribuição de outras fontes (e mecanismos de formação) não é negligenciável. Por exemplo, uma parcela importante dos produtos da combustão é composta por partículas grosseiras, à volta de 10 a 20 % (Reid *et al.*, 2005), embora a proporção desta fração na massa total das partículas emitidas pela queima (ref. PM<sub>10</sub>) seja consideravelmente inferior à proporção observada em aerossóis formados por outros processos (Janhäll *et al.*, 2010 e citações incluídas).

À semelhança dos outros tipos de aerossol, as partículas minerais também apresentam, por vezes, um perfil multimodal da distribuição por tamanho. Por exemplo, estudos desenvolvidos por Gillette e Walker (1977) envolvendo partículas recolhidas em camadas próximas da superfície do solo na região do Texas, e para uma gama de tamanhos entre 2 e 200  $\mu\text{m}$  revelaram que a distribuição da massa exibe dois modos, uma entre 2 e 20  $\mu\text{m}$  e outra entre 20 e 200  $\mu\text{m}$ . Medições da distribuição das partículas da região do Sara (centro e sul), realizadas por d'Almeida e Schültz (1983) evidenciaram um modo de distribuição do tamanho em número na faixa de raio inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ , enquanto a distribuição do volume apresenta dois modos, um centrado a 3  $\mu\text{m}$  e outro a 30  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, Gomes e Bergametti (1990) levaram a cabo medidas de distribuição do tamanho que incluem partículas sub-micrométricas (diâmetros desde 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ ) na região norte do deserto do Sara e observaram a existência de dois modos, um no intervalo entre 0,1 e 1  $\mu\text{m}$  e outro entre 1 e 20  $\mu\text{m}$ . Para a mesma faixa de tamanhos e com base no modelo de produção de poeira pelos processos de *saltation* e *sandblasting*, Alfaro e Gomes (2001) demonstraram que a distribuição do tamanho em massa da poeira numa região desértica pode ser representada em três modos centrados em diâmetros de 1.5  $\mu\text{m}$ , 6.7  $\mu\text{m}$  e 14.2  $\mu\text{m}$ , respetivamente.

A presença na atmosfera de partículas minerais com raio inferior a 0,1  $\mu\text{m}$  (tamanho típico dos aerossóis resultantes dos processos de conversão gás-partícula) pode dever-se tanto à redução do tamanho de partículas maiores na sequência da dissolução de componentes minerais solúveis em água (ex: NaCl (halite) e carbonatos solúveis), como pode ser resultado direto dos mecanismos de formação das partículas pelo processo de *sandblasting*. Relativamente a este segundo fator, estudos demonstraram que quando a velocidade do vento aumenta acima da velocidade limite de erosão o processo de *sandblasting* torna-se mais eficiente na formação de partículas sub-micrométricas. O efeito da velocidade do vento sobre a distribuição do tamanho das partículas minerais é vastamente referido na literatura. Por exemplo, em experiências com amostras do solo, Sabre *et al.* (1997) submeteram agregados com tamanhos de 240  $\mu\text{m}$  ao processo de *saltation* usando velocidades do vento diferentes e um analisador ótico de partículas, tendo obtido os seguintes resultados: para velocidades de vento até 40  $\text{cm.s}^{-1}$  a distribuição do tamanho apresentava um único modo no intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , situando o máximo a 8.6  $\mu\text{m}$ ; para velocidades superiores a 40  $\text{cm.s}^{-1}$  (45 e 53  $\text{cm.s}^{-1}$ ) apareceram misturas de dois modos na gama PM10, com evidência de formação de partículas finas em maior concentração para maior velocidade do vento.

Verifica-se que a distribuição do tamanho das partículas evidencia perfís e padrões diferenciados de variação, consoante a variável escolhida para exprimir as concentrações for número, massa ou volume. Estudos de D'Almeida e Schütz (1983) demonstraram uma diminuição acentuada da concentração em número de partículas à medida que o raio aumenta, sendo significativa a concentração no modo de Aitken e um valor máximo de distribuição registado no intervalo entre 0,05  $\mu\text{m}$  e 0,08  $\mu\text{m}$ , enquanto tendência inversa é evidenciada nas distribuições da massa e do volume. Esta diferença de tendências tem a ver com o facto de as partículas muito pequenas, nomeadamente as de raio inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ , não contribuírem apreciavelmente para a massa e para o volume total, ainda que a concentração em número seja elevada (D'Almeida e Schutz, 1983; Seinfeld e Pandis, 2006). Pelo contrário, as partículas grandes contribuem significativamente para a massa e para o volume total, embora existam em número reduzido.

As variações da distribuição do tamanho das partículas minerais refletem o efeito do tempo de residência das mesmas na atmosfera, o qual é fortemente influenciado pelos processos de formação, transporte e remoção da atmosfera, sendo determinantes dois fatores principais: envolvimento das partículas minerais finas nos processos multi-fásicos de conversão de gases para a fase particulada (ex: ação dessas partículas como núcleos de condensação) e a velocidade de deposição elevada para as partículas grosseiras (Foret *et al.*, 2006).

À semelhança das partículas atmosféricas, as partículas do solo podem evidenciar uma distribuição multimodal. Com efeito, experiências desenvolvidas por Schutz e Jaenicke (1974) usando partículas de solo do Sara e partículas em suspensão próximas da superfície revelaram a existência de modos de distribuição com máximos situados entre 400 e 600  $\mu\text{m}$  e entre 60 e 80  $\mu\text{m}$ , respetivamente (valores de tamanho expressos em termos de diâmetro). Resultados posteriores obtidos por D'Almeida e Schutz (1983) com amostras de solos característicos da região Saheliana (cidade de Matam - Senegal) e da depressão do Rio Níger (regiões de Goundam e Dar Albeida – Mali) revelaram um perfil bimodal, tendo o modo fino evidenciado um máximo a 0,2  $\mu\text{m}$  de diâmetro e o modo grosseiro um máximo entre 40 e 60  $\mu\text{m}$ . No estudo dos mesmos autores, a distribuição por tamanho das amostras de aerossol mineral apresentou picos entre 0,12 e 0,16  $\mu\text{m}$  de diâmetro e partículas no modo de Aitken com diâmetros inferiores a 0,04  $\mu\text{m}$ . A diferença da distribuição por tamanho de partículas entre amostras do solo e amostras de aerossol podem denotar o efeito da erosão eólica (separação entre partículas finas e grossas pelo processo de peneiração) e o efeito da sedimentação das partículas grosseiras durante o transporte.

## 2.2.4 Propriedades óticas da poeira mineral

As propriedades óticas do aerossol atmosférico dizem respeito à sua capacidade de interagir com a radiação solar e terrestre. Associadas à concentração das partículas e à sua composição química e distribuição por tamanho, as propriedades óticas constituem um parâmetro importante na avaliação da influência do aerossol no balanço radiativo do planeta e são apontadas como fatores de incerteza na previsão da evolução do sistema climático (Claquin *et al.*, 1998; IPCC, 2001; IPCC, 2013).

As interações das partículas do aerossol na atmosfera incluem a absorção e a dispersão de radiações com comprimentos de onda situados na região espectral que vai desde UV-próximo ao infravermelho (Moosmüller *et al.*, 2009). Complementarmente a estes dois processos, as partículas do aerossol influenciam indiretamente os fluxos de radiação na atmosfera através do envolvimento na formação e distribuição das nuvens (Andreae e Rosenfeld, 2008; Feingold e Siebert, 2009; Li *et al.*, 2010). A importância relativa de cada um dos processos e o consequente impacto no balanço radiativo do planeta é determinada sobretudo pela distribuição do tamanho e da composição química das partículas e pelas suas características mineralógicas (Coen *et al.*, 2004; Linke *et al.*, 2006; Ogunjobi *et al.*, 2008). Por outro lado, os processos multifásicos, tais como a adsorção e a reação de gases e partículas sobre a superfície da poeira podem alterar as suas características superficiais e modificar o seu potencial de absorção ou de dispersão da radiação (Bian e Zender, 2003; Cwiertny *et al.*, 2008).

De entre os constituintes do aerossol atmosférico, o carbono negro é geralmente apontado como a espécie dominante na absorção (Moosmüller *et al.*, 2009) e, consequentemente, é associado a um forçamento positivo do balanço radiativo do planeta. Na prática, estima-se que o seu efeito se traduz no aquecimento da camada atmosférica onde se encontra disperso. Comparativamente ao carbono negro, a poeira mineral é uma espécie com fraco potencial de absorção, estando muitas vezes associada a um forçamento negativo.

Do ponto de vista operacional, o estudo dos aerossóis com base nas suas propriedades óticas é feito com referência às seguintes grandezas: *coeficientes de dispersão e de extinção, albedo de dispersão simples e espessura ótica* (AOD - *aerossol optical depth*). Estas grandezas são dependentes do comprimento de onda da radiação envolvida e das características do aerossol (nomeadamente a distribuição por tamanho das partículas e a composição química), assim como

da concentração total de partículas (Dubovik *et al.*, 2002; Eck *et al.*, 2003; Haywood *et al.*, 2003a; Ogunjobi *et al.*, 2008). O coeficiente de extinção exprime o efeito combinado da dispersão e da absorção, ou seja, representa o efeito cumulativo dos dois processos. O albedo de dispersão simples corresponde ao quociente entre a dispersão e a extinção, isto é, representa a fração da atenuação da radiação que é causada pela dispersão. A espessura ótica do aerossol representa a quantidade de partículas óticamente ativas que se localizam no percurso atravessado por um feixe de radiação.

A determinação da espessura ótica baseia-se na absorção e dispersão de radiações de uma determinada gama de comprimentos de onda pelas partículas presentes na coluna atmosférica em estudo. Deste modo, para uma dada concentração de partículas, a **espessura ótica ( $\tau$ )** pode ser calculada com base na medida de **transmitância ( $T$ )** conforme a equação seguinte:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{(-\tau)}$$

Eq. II-2

em que:  $I$  e  $I_0$  são a intensidade da radiação transmitida e intensidade da radiação incidente, respetivamente.

A espessura ótica é um parâmetro usualmente aplicado na quantificação da atenuação da radiação solar incidente sobre a superfície da Terra e na avaliação dos efeitos dessa atenuação no balanço radiativo do planeta e no forçamento climático. A espessura ótica do aerossol atmosférico pode apresentar valores baixos (tipicamente  $< 0,1$ ) para atmosferas relativamente limpas (ex: entre 0,01 na região do infravermelho e 1,00 no ultravioleta) e valores muito elevados em atmosferas poluídas. Por exemplo, Ogunjobi *et al.* (2008) desenvolveram estudos das propriedades óticas do aerossol em sítios na região ocidental da África, incluindo o arquipélago de Cabo Verde, tendo observado variações diárias e sazonais da espessura ótica que podem atingir ordens de magnitude de algumas dezenas devido às variações na carga da poeira desértica na atmosfera:  $\tau$  ( $\lambda = 440$  nm) varia entre 0,04 a 2,10 em Dakar (média anual =  $0,59 \pm 0,41$ ) e entre 0,06 a 3,10 em Agoufou. Para o arquipélago de Cabo Verde, a espessura ótica do aerossol varia desde valores próximos de zero até cerca de 2,5, com médias diárias relativamente elevadas ao longo do período de estudo (1996 a 2003), à volta de  $0,38 \pm 0,27$  ( $\lambda = 440$  nm). Segundo os referidos autores, os valores mais elevados da espessura ótica estão associados ao transporte da poeira da região do Sara. Recorrendo à modelação climática, Jacobson e Stress (2009) estabeleceram cenários de emissões futuras (até 2030) por fontes naturais e antropogénicas e

estimaram que em relação ao ano de referência (2000) a espessura ótica do aerossol sofrerá uma diminuição nos Estados Unidos da América (EUA), Europa e Sahel e aumento na maioria das outras regiões do globo. Segundo os autores, o decrescimento da espessura ótica do aerossol no Sahel é justificado pelo crescimento na precipitação, enquanto o aumento deste parâmetro em outras regiões do globo se deve ao aumento das emissões do carbono negro, sulfato, amônio e nitrato.

As propriedades óticas associadas aos processos de dispersão e absorção da radiação pelas partículas estão na base da construção de técnicas analíticas particularmente importantes para a caracterização física e química do aerossol atmosférico possibilitando, nomeadamente, a determinação da concentração e da distribuição por tamanho das partículas, assim como a caracterização e quantificação de alguns dos seus constituintes relevantes. De entre as aplicações, destacam-se os métodos instrumentais utilizados no âmbito do presente estudo (cf. secção 3.3) e as técnicas de deteção remota (teledeteção) que suportam o estudo dos aerossóis através das observações espaciais ou à superfície, como é o caso da AERONET (*AErosol RObotic NETwork*) (Holben *et al.*, 1998). Estas últimas baseiam-se na captação da radiação refletida, transmitida ou emitida por uma camada de partículas atmosféricas, sem contato com o sistema recetor acoplado num satélite, no avião ou em outro instrumento posicionado à distância. Uma das técnicas usuais são os **fotómetros solares** (Virkkula *et al.*, 2006) colocados no solo para a caracterização local da espessura ótica dos aerossóis presentes na linha de visão. Esta técnica pode ser complementada com recurso aos **satélites** que permitem uma maior cobertura espacial. A medição remota constitui uma alternativa eficaz para o estudo dos efeitos globais dos aerossóis atmosféricos, tendo em conta as limitações práticas dos métodos diretos no estudo de processos à escala global.

## 2.3 EFEITOS DA POEIRA MINERAL NO AMBIENTE E NA SAÚDE

### 2.3.1 Introdução

Do ponto de vista ambiental, os efeitos da poeira mineral estão associados à sua implicação direta no ciclo biogeoquímico dos elementos, através dos múltiplos processos físicos e químicos implicados em todo o seu ciclo de vida, desde a sua origem no solo à sua remoção da atmosfera, incluindo os processos de transporte e as interações na atmosfera. Assim, destacam-se o papel da poeira mineral no fornecimento de nutrientes aos ecossistemas terrestre e aquático, a participação nas reações heterogêneas envolvendo espécies gasosas e em outros processos tais como a condensação das nuvens e a precipitação. As reações heterogêneas podem alterar o balanço de espécies com efeitos importantes do ponto de vista climático e da qualidade do ar, nomeadamente os gases de estufa e os aerossóis de sulfato que alteram o balanço radiativo da atmosfera, os CFC's (principais causadores da redução da camada do ozono) e os COVs. Dentener *et al.* (1996) estimaram que as reações heterogêneas envolvendo a poeira mineral sejam responsáveis por um decréscimo superior a 10 % da concentração do ozono nas zonas próximas de emissão e tenham um papel importante no ciclo do enxofre e do azoto. Zhang *et al.* (1999) estimaram que a presença da poeira mineral na atmosfera é responsável pela redução substancial na concentração de espécies como O<sub>3</sub> (11 % – 40 %), SO<sub>2</sub> (10 % – 53 %), NO<sub>x</sub> (16 % – 100 % - definido em termos de NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e HNO<sub>3</sub>) e H<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (11 % – 59 % - definido em termos de OH, HO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Refira-se que as reações químicas envolvendo os óxidos de enxofre e de azoto estão associadas à formação das chuvas ácidas que têm consequências importantes a nível dos solos onde desencadeiam os processos de troca iónica que podem resultar na perda de espécies nutrientes para as plantas (ex: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, etc.), como efeitos nefastos sobre a vegetação pela destruição da clorofila. Por outro lado, as chuvas ácidas representam um fator importante de especiação dos metais no solo e no ecossistema aquático tendo em conta o efeito do pH na solubilidade destas espécies. Por esta via, as chuvas ácidas podem traduzir-se num fator de contaminação adicional dos ecossistemas, por via da alteração da disponibilidade de metais, sendo muitos deles metais tóxicos (ex: Al, Pb, Hg, Zn, Cu, Cd, ...).

As reações químicas da poeira mineral podem ainda alterar as propriedades superficiais do aerossol, o que se traduz em modificações na ação das partículas como núcleos de condensação das nuvens. Com efeito, a adsorção de compostos hidrofílicos (ex: NaCl e moléculas orgânicas polares) à superfície da poeira modifica as suas propriedades higroscópicas, o que se traduz num

aumento da eficácia dos processos de nucleação e crescimento das partículas e, consequentemente, num aumento da capacidade de condensação do vapor de água, mesmo em situações de humidade relativamente baixa. Por esta via, a poeira mineral desempenha um papel importante na formação de nuvens e chuva (Finlayson-Pitts, 2009). Porém, o efeito combinado entre a composição química e a distribuição por tamanho das partículas do aerossol pode induzir à formação de grande número de pequenas gotas cuja estabilidade pode dificultar o processo de aglomeração e subsequente precipitação.

Para além dos aspetos anteriormente apontados, os efeitos ambientais da poeira mineral, e dos aerossóis em geral, estão associados às interações das partículas com a radiação solar incidente na atmosfera e com a radiação reemitida pela superfície da Terra. Estas interações têm implicações diretas importantes no balanço radiativo do planeta (IPCC, 2001; IPCC, 2013) e, consequentemente, tem impactos sobre o sistema climático. Nas secções que se seguem serão abordados de forma mais detalhada os efeitos da poeira mineral sobre o clima, assim como os seus efeitos sobre a visibilidade no ar e sobre a saúde humana.



### 2.3.2 Efeitos da poeira mineral no sistema climático

De acordo com o glossário do IPCC (URL 5: <http://www.ipcc.ch/pdf/glossary/tar-ipcc-terms-en.pdf> (acedido em 27/09/2012)).

5), o clima é definido como a descrição estatística de quantidades relevantes de mudanças do tempo meteorológico num período de tempo que vai de meses a milhões de anos. O período clássico definido pela Organização Mundial da Meteorologia (OMM) é de 30 anos. O sistema climático<sup>3</sup> está sujeito a variações temporais induzidas pela sua própria dinâmica interna e por fatores externos, os quais incluem fenómenos naturais (ex: erupções vulcânicas, variação solar, tempestades de poeira dos desertos, etc.) e as alterações na composição da atmosfera induzidas pela ação humana.

Do ponto de vista climático, os efeitos dos poluentes atmosféricos estão associados às respetivas influências no balanço radiativo da Terra, através dos processos de absorção e dispersão da radiação que se propaga na atmosfera<sup>4</sup>. Para além do forçamento direto, estes dois processos podem ainda influenciar o albedo planetário e os fluxos radiativos da superfície (Haywood *et al.*, 1997), o que se traduz numa via indireta de forçamento radiativo pelas espécies que absorvem e/ou difundem a radiação. Em função da participação dos poluentes nos mecanismos de cada um destes processos, os efeitos radiativos dizem-se diretos, indiretos e semidiretos. O balanço energético resultante de todos os efeitos pode ser positivo ou negativo, sendo o primeiro caso correspondente ao aquecimento e o segundo correspondente ao arrefecimento.

Os efeitos diretos dizem respeito ao mecanismo pelo qual as partículas dos aerossóis dispersam ou absorvem as radiações solares que incidem sobre a superfície da terra e a radiação reemitida pela superfície (essencialmente radiações IV) e o consequente impacto no balanço radiativo do sistema climático. Em geral, a presença de aerossóis absorventes, como é o caso do aerossol carbonáceo, é responsável por um aquecimento da parte inferior da coluna troposférica, o que representa um forçamento positivo, enquanto a presença de aerossóis dispersores, tais como os

---

<sup>3</sup> É definido como o conjunto formado pelos diferentes domínios do ambiente [atmosfera, criosfera (superfície da terra), hidrosfera e biosfera] e pelas interações entre os mesmos (URL 5: <http://www.ipcc.ch/pdf/glossary/tar-ipcc-terms-en.pdf> (acedido em 27/09/2012)).

6).

<sup>4</sup> Inclui a radiação proveniente do sol e a radiação reemitida pela superfície da Terra (essencialmente IV).

aerossóis de sulfato e a poeira mineral, induz a um forçamento negativo. Contudo, a presença da poeira mineral pode contribuir para um forçamento semidireto positivo na medida em que altera o estado das nuvens e o albedo. Alguns estudos (ex: Li *et al.*, 2010) têm revelado que a redução da cobertura das nuvens induz a um forçamento positivo e que a mesma está associada tanto à ação de aerossóis absorventes como à ação de aerossóis não absorventes como é o caso da poeira mineral.

Os efeitos indiretos dos aerossóis estão associados aos mecanismos de formação e modificação das propriedades microfísicas das nuvens (IPCC, 2007) e ao envolvimento dos aerossóis nas reações heterogêneas na atmosfera (ex: oxidação catalítica de moléculas orgânicas sobre a superfície das partículas de poeira), o que influencia o tempo de vida das substâncias (ex: os gases com efeito de estufa) e a dinâmica dos processos físicos e químicos envolvendo essas substâncias (ex: condensação de gases e coagulação de partículas ultrafinas). Refira-se que o tamanho e a composição química das partículas iniciais que servem como núcleos de condensação condicionam a ativação e o crescimento das gotículas das nuvens (McFiggans *et al.*, 2006; Petters e Kreidenweis, 2008). Por outro lado, as propriedades óticas das nuvens, as quais são uma função do comprimento de onda da radiação incidente, são afetadas pela sua morfologia, pela distribuição e tamanho das gotículas de água e pela concentração dos cristais de gelo (IPCC, 2007). Deste modo, influenciando a quantidade e o tempo de vida das nuvens, a poeira mineral influencia indiretamente a quantidade de radiação solar que atinge a superfície da Terra e a quantidade da radiação que é reemitida para o espaço.

Atualmente é consensual que algumas espécies apresentam um forçamento direto positivo, enquanto outras apresentam um efeito global negativo ou ainda uma contribuição mista. Por exemplo, as estimativas do forçamento radiativo variam entre +0,16 e +0,42 Wm<sup>-2</sup> para o carbono negro e entre -0,26 e -0,82 Wm<sup>-2</sup> para o sulfato antropogénico, enquanto o forçamento resultante da poeira mineral varia entre -0,46 e +0,09 Wm<sup>-2</sup> (Haywood e Boucher, 2000). Nos últimos relatórios do IPCC, são apontadas estimativas de forçamento radiativo causado pela poeira mineral de origem antropogénica que incluem valores negativos e positivos, entre -0,60 a +0,40 Wm<sup>-2</sup> sendo o valor médio à volta de -0,1 Wm<sup>-2</sup> (Forster *et al.*, 2007). O sentido e a extensão do forçamento radiativo associado à poeira mineral apresentam variações significativas entre diferentes locais e períodos de tempo. Com base em dados de observação por satélite (Nimbus-7) e em medições do fluxo de radiação de comprimentos de onda longos (5 – 50 µm) no topo da atmosfera, Hsu *et al.* (2000) estimaram que a poeira mineral do Sara contribui para um

forçamento radiativo mensal sobre o oceano à volta de  $-20 \text{ Wm}^{-2}$  em fevereiro e  $-24 \text{ Wm}^{-2}$  em julho, enquanto para a área continental o forçamento radiativo se situa à volta de  $-32 \text{ Wm}^{-2}$  em fevereiro e  $-36 \text{ Wm}^{-2}$  em julho. Para os comprimentos de onda curtos ( $0,2 - 5 \mu\text{m}$ ) e para a região oceânica, o forçamento radiativo é positivo, situando-se entre  $10$  e  $30 \text{ Wm}^{-2}$  em fevereiro e  $40$  a  $50 \text{ Wm}^{-2}$  em julho. Medições levadas a cabo no âmbito do SHADE (*Saharan Dust Experiment*), Haywood *et al.* (2001) estimaram que durante os eventos de poeira a perturbação no topo da atmosfera corresponde a um forçamento radiativo à volta de  $-60 \text{ Wm}^{-2}$ . Com base em estudos de campo na costa ocidental de África, Haywood *et al.* (2003b) estimaram valores de forçamento radiativo que podem atingir  $-129 \pm 5 \text{ Wm}^{-2}$  durante eventos intensos da poeira do Sara.

Para além da influência dos aerossóis no sistema climático, através dos mecanismos anteriormente descritos, o balanço energético pode ainda ser influenciado pelos aerossóis através das modificações na estabilidade da atmosfera provocadas tanto pelo gradiente térmico associado à distribuição vertical das partículas como pela modificação da velocidade dos ventos à superfície. Jacobson e Kaufman (2006) estimaram que a ação direta dos aerossóis e a sua influência no aumento da superfície das nuvens pode resultar numa redução da velocidade do vento à superfície de até 8 %. Por esta via, os aerossóis representam um fator limitativo das emissões da poeira mineral e do sal marinho provocadas pelo vento. Todavia, os efeitos feedback sobre o sistema climático associados a esta e a outras propriedades dos aerossóis não estão suficientemente clarificados.

A quantificação do forçamento radiativo direto e indireto dos aerossóis progrediu bastante graças ao conhecimento cada vez mais preciso dos processos de emissão, transporte e interações das partículas na atmosfera. Os avanços conseguidos no domínio das técnicas de deteção remota e da modelação estão na base do progresso registado. Todavia, subsistem ainda grandes incertezas, sobretudo no que se refere aos efeitos indiretos e semi-diretos, conforme é ilustrado no esquema da Figura II-7.

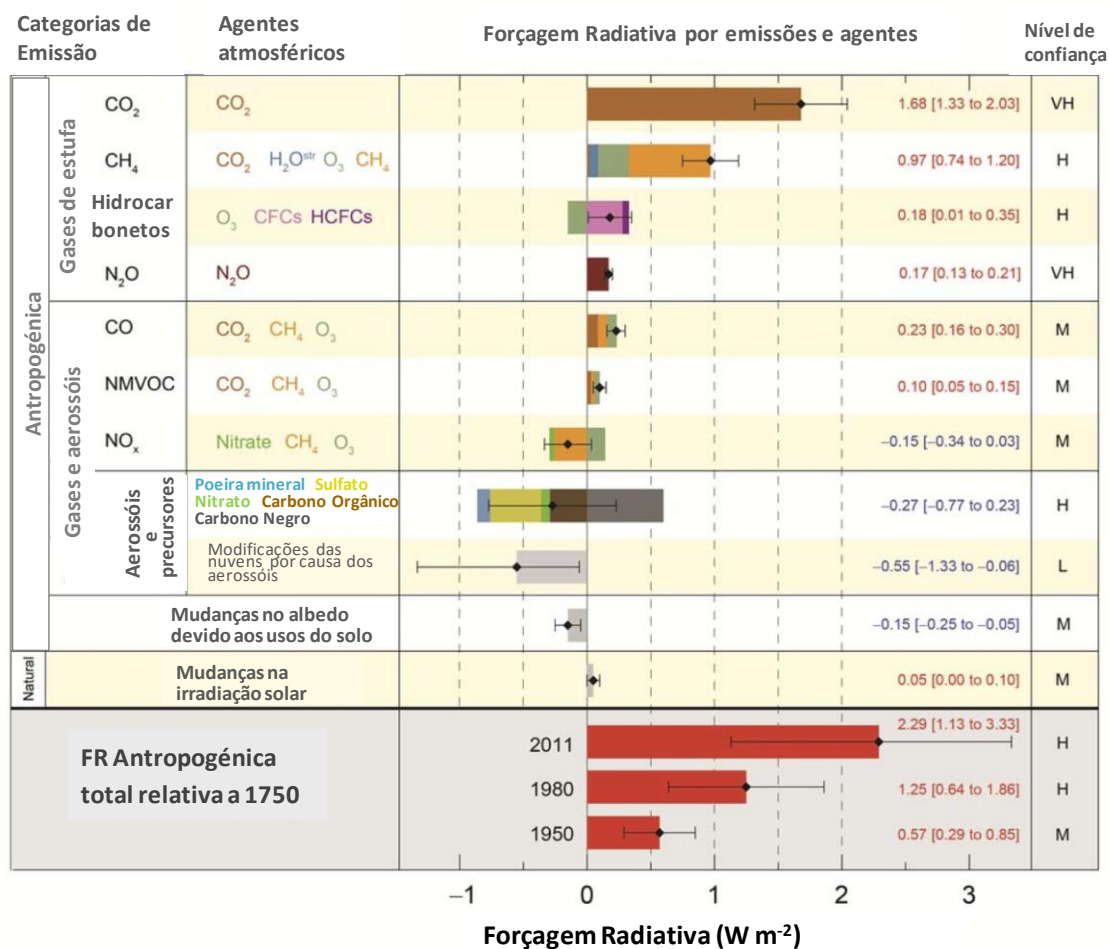


Figura II-7: Estimativas globais do forçamento radiativo entre 1750 e 2011, relativas a algumas espécies atmosféricas e dos mecanismos influência [adaptado de IPCC, 2013].

Os níveis de confiança são expressos em termos de VH (*Very High* - muito alto), H (*High* - alto), M (*Medium* - médio) e L (*Low* - baixo).

### 2.3.3 Redução da visibilidade atmosférica

De acordo com a definição da OMM, a qual foi adotada pela Organização da Aviação Civil Internacional (OACI) para fins de navegação aérea, a visibilidade atmosférica incorpora duas vertentes:

- a) a maior distância com que um objeto negro de dimensão adequada, situado próximo ao solo, pode ser visto e reconhecido quando observado contra um fundo brilhante;
- b) a maior distância com que uma luz de intensidade próxima de 1 000 candelas pode ser vista e identificada contra um fundo não iluminado.

O grau de visibilidade no ar traduz o nível de transparência da atmosfera e a possibilidade de objetos distantes serem visualizados sem recurso a meios complementares de observação. Do ponto de vista físico, esta transparência está relacionada com os processos de absorção e de dispersão da radiação solar pelos gases e partículas do aerossol presentes na atmosfera (Watson, 2002), sendo a dispersão da luz o processo determinante da visibilidade em condições meteorológicas caracterizadas pela concentração moderada ou elevada de partículas finas suspensas no ar (Yuan *et al.*, 2006).

Tendo em conta a correlação entre o tamanho das partículas e o comprimento de onda da radiação com que elas interagem (secção 2.2.4), o aspeto visual do ar (isto é, a sua coloração e o grau de transparência) depende da concentração, distribuição por tamanho e composição química das partículas suspensas (Cass, 1979; Tang *et al.*, 1981). Com base no estudo da relação entre a visibilidade atmosférica e a composição de aerossóis na região metropolitana de Kaoshiung (Taiwan), Yuan *et al.* (2006) estimaram que o sulfato, o nitrato e o carbono total contribuem grandemente para a degradação da visibilidade, sendo a contribuição de cada um dos componentes para a dispersão da radiação estimada em cerca de 29 % para o sulfato, 28 % para o nitrato e 22 % para o carbono total. A influência de variáveis meteorológicas sobre a visibilidade (ex: a humidade do ar e a precipitação) é igualmente referida (Tsai *et al.*, 2007). No arquipélago de Cabo Verde, a redução da visibilidade é um dos efeitos mais óbvios da concentração da poeira proveniente do Norte de África.

Tendo em conta os aspetos mencionados, a degradação da visibilidade tornou-se uma questão de interesse público, sobretudo nas grandes cidades onde o fenómeno é utilizado como um

indicador (visual) da poluição atmosférica, sendo comum a associação empírica (e muitas vezes errada) entre a visibilidade reduzida por causa da concentração de “fumo” e a presença (hipotética) de poluentes gasosos tais como o CO, O<sub>3</sub> e o CO<sub>2</sub>. A inclusão inapropriada do CO<sub>2</sub> no conjunto dos poluentes atmosféricos é recorrente nos canais de comunicação social e parece ser induzida sobretudo pela compreensão deficiente (baseada essencialmente no senso comum) do efeito de estufa e da relação deste com o fenómeno do aquecimento global, sendo a queima dos combustíveis fósseis (fonte de emissão do CO<sub>2</sub>) a causa popularmente mais conhecida.

Para além da apreciação sanitária resultante da associação entre a presença dos poluentes atmosféricos e a visibilidade, esta tem uma forte conotação estética que se traduz, nomeadamente, na preferência das pessoas pela observação à distância e/ou registo de paisagens naturais ou artísticas (ex: perfil arquitetónico de uma cidade) nas condições atmosféricas de boa visibilidade. Sob este ponto de vista, a visibilidade é um fator importante de turismo e, consequentemente, da economia. Por outro lado, a visibilidade atmosférica é um fator importante na avaliação das condições de segurança para a navegação aérea e marítima.

O arquipélago de Cabo Verde é anualmente afetado pelo transporte de poeira a partir do Norte de África, sendo frequente situações de visibilidade fraca a ponto de levar as autoridades locais a decretar o encerramento de aeródromos e aeroportos internacionais sem equipamentos auxiliares de navegação aérea (exceptuando o Aeroporto Internacional Amílcar Cabral, na Ilha do Sal), assim como a navegação marítima pelas embarcações desprovidas de tais equipamentos (URL 6, URL7 e URL 8). Deste modo, a redução da visibilidade tem implicações importantes sobre a economia local, para além de ser um fator limitativo da mobilidade das pessoas entre as ilhas, sendo o turismo e o comércio os setores mais afetados.

### 2.3.4 Efeitos da poeira mineral na saúde humana

Conforme já anunciado nas secções anteriores, os efeitos do aerossol atmosférico estão intimamente relacionados com o tamanho das partículas e com a composição química das mesmas. Do ponto de vista epidemiológico e com relação ao tamanho, atenção particular é dedicada às partículas PM<sub>10</sub>, devido à capacidade de penetrarem no sistema respiratório. Tendo em conta a forma diferenciada como as partículas de frações granulométricas diferentes interagem com o sistema respiratório, as medidas de controle da qualidade do ar e a abordagem epidemiológica da poluição atmosférica baseiam-se na classificação do aerossol atmosférico em duas classes de tamanho: a fração grosseira, que inclui partículas com tamanhos entre 2,5 e 10  $\mu\text{m}$  e a fração fina, que inclui partículas de tamanho inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ . As partículas submicrométricas (PM<sub>1</sub>) têm um papel preponderante em termos dos efeitos na saúde e o interesse pelas mesmas e, particularmente, pelas partículas ultrafinas ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) tem a ver também em grande medida com o facto de a sua presença na atmosfera estar associada predominantemente a fontes antropogénicas (ex: emissões da queima dos combustíveis fósseis e reações fotoquímicas envolvendo gases de origem industrial) contendo compostos ácidos e tóxicos. Convém, no entanto, destacar que a contribuição da poeira mineral para a fração submicrométrica não é negligenciável (Gomes *et al.*, 1990). Por outro lado, as partículas ultrafinas com fraca solubilidade penetram facilmente nas regiões profundas do sistema respiratório podendo atingir os pulmões e serem transportadas pelo sangue para as diferentes partes do corpo (Oberdörster *et al.*, 2005). Na Figura II-8 é esquematizada a capacidade de as diferentes frações de tamanho das partículas penetrarem no sistema respiratório.

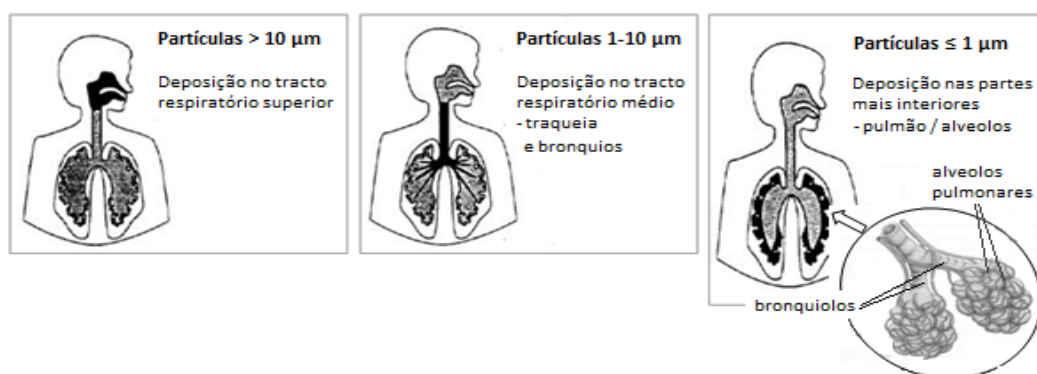


Figura II-8: Esquema de deposição seletiva das partículas ao longo do sistema respiratório (adaptado de fonte desconhecida).

Importa destacar ainda que, comparativamente às partículas grosseiras, as partículas finas são mais críticas para a saúde humana, não só devido à possibilidade de ficarem suspensas no ar por períodos mais longos e, conseqüentemente, o tempo de exposição das pessoas tornar-se maior, mas também devido à sua maior suscetibilidade ao transporte a longas distâncias (à escala interhemisférica) e à sua capacidade de adsorver substâncias tóxicas. Estas características levam a que as partículas finas sejam veículos de difusão de agentes contaminantes (sejam eles químicos ou biológicos) para regiões distantes da origem. A este propósito, vários estudos estabelecem ligação direta entre o transporte da poeira mineral do Sara e a presença em regiões distantes de substâncias poluentes, tais como os produtos da queima da biomassa na região do Sahel (Ansmann *et al.*, 2011; Eck *et al.*, 2003; Formenti *et al.*, 2008). Em estudos recentes, Garrison *et al.* (2013) detetaram a presença de compostos orgânicos semi-voláteis (COSV) altamente tóxicos na poeira mineral do Sara na região do Mali e na poeira transportada sobre o Oceano Atlântico até à região leste do Caribe e Cabo Verde. De entre os compostos detetados destacam-se os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), os pesticidas organoclorados e organofosforados (OCPPs) e congêneres do policloro-bifenilo (PCBs). Segundo estes autores, as concentrações de COSV encontradas na região de emissão variam entre 1,9 e 126 ng/m<sup>3</sup>, sendo o valor médio igual a  $25 \pm 34$  ng/m<sup>3</sup>, enquanto nas regiões sob influência do transporte da poeira as concentrações dos COSV variam entre 0,05 e 0,71 ng/m<sup>3</sup>, sendo o valor médio igual a  $0,24 \pm 0,18$  ng/m<sup>3</sup>. A poeira mineral do Sara é igualmente relacionada com a presença de microorganismos em regiões distantes tais como no Caribe (Prospero *et al.*, 2005) e no Mediterrâneo (Griffin *et al.*, 2007; Polymenakou *et al.*, 2008). Para além dos agentes contaminantes referidos anteriormente, importa ainda referir a presença de elementos metálicos (ex: Pb, As, Cd, Hg e V) cujos efeitos adversos sobre a saúde humana já são bem reconhecidos.

Os impactos da poeira mineral na saúde humana referem-se a doenças de foro respiratório e cardiovascular (Cook *et al.*, 2005), assim como reações alérgicas e infecções oculares. Com efeito, é reconhecido o papel da sílica (um dos principais componentes da poeira mineral) na ocorrência de doenças respiratórias tais como a silicose, a bronquite e a fibrose (Cook *et al.*, 2005). Com relação à associação dos microorganismos à poeira mineral, estudos epidemiológicos baseados na modelação de dados da ocorrência da meningite meningococos na região ocidental da África (ex: Sultan *et al.*, 2005; Thomson *et al.*, 2006; Yaka *et al.*, 2008) sugerem a existência de uma forte associação entre a incidência daquela doença e a prevalência de condições atmosféricas caracterizadas pela seca e concentração da poeira.



Do ponto de vista epidemiológico, os riscos de efeito adverso dos poluentes atmosféricos (incluindo a poeira mineral) aumentam com o tempo de exposição e com a concentração, sendo consensual que a suscetibilidade do organismo humano varia consoante o estado de saúde e a idade. Por outro lado, admite-se que existem concentrações limiares abaixo das quais não se prevêem quaisquer efeitos. Com base nestes pressupostos, vários organismos nacionais como a Agência de Proteção do Ambiente dos Estados Unidos da América (*Environmental Protection Agency* - EPA), o Conselho Nacional do Ambiente do Brasil (CONAMA) e o Decreto Canadano para a Proteção do Ambiente (*Canadian Environmental Protection Act* - CEPA) e organismos transnacionais, tais como a União Europeia (UE) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceram padrões de qualidade do ar a partir dos quais se desenvolvem as ações de avaliação e controlo dos riscos para a saúde das populações. A este propósito, a OMS estabeleceu as seguintes concentrações de referência para o material particulado na atmosfera (WHO, 2006): 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (média anual) e 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (média diária), relativamente a PM<sub>2.5</sub>; 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (média anual) e 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (média diária) relativamente a PM<sub>10</sub>. Por sua vez, a UE estabeleceu os seguintes limites de concentração de material particulado no ar (URL 2): 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (média diária) relativamente ao PM<sub>2.5</sub>, com previsão de redução para 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a partir de 2015; 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (média diária) e 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (média anual) relativamente ao PM<sub>10</sub>. Em Cabo Verde, a legislação específica sobre a qualidade do ar (Decreto-Lei nº 5/2003, de 31 de março) estabelece as medidas de política e os procedimentos técnicos e administrativos para a proteção da qualidade do ar, mas não fixa as concentrações limite para os poluentes referidos no próprio diploma, designadamente o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), ozono (O<sub>3</sub>), partículas em suspensão (sem especificação do tamanho) e chumbo (Pb).

### **III. CARATERIZAÇÃO DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO EM CABO VERDE**

### **3.1 INTRODUÇÃO**

Nos capítulos precedentes foram mencionados os principais processos em que se envolve a poeira do Sara e os seus efeitos potenciais sobre os ecossistemas e sobre o sistema climático. Também foram apresentados alguns aspetos chave sobre o transporte da poeira do Norte de África sobre o Oceano Atlântico, as principais fontes regionais de emissão e as trajetórias para as diferentes partes do globo. Os estudos sobre o transporte da poeira Norte de África reconhecem a existência de variações temporais importantes, com mudanças de trajetória e da localização das fontes. No presente capítulo é apresentado o estudo de campo realizado na Cidade da Praia durante o ano 2011, descrevendo a montagem experimental utilizada para a recolha de dados e os métodos de análise e processamento dos dados recolhidos.

### 3.2 CARATERIZAÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO – ARQUIPÉLAGO DE CABO VERDE

O arquipélago de Cabo Verde situa-se no Oceano Atlântico, a cerca de 500 km da costa ocidental africana, entre as latitudes 14° 23' e 17° 12' (Norte) e longitudes 22° 40' e 25° 22' (Oeste). O ambiente físico do arquipélago caracteriza-se por uma parcela emersa, de origem vulcânica e formada por dez ilhas e oito ilhéus, totalizando uma superfície de 4 033 km<sup>2</sup>, enquanto a outra parte do território corresponde à zona marítima, que ocupa uma área de aproximadamente 734 000 km<sup>2</sup>. As ilhas encontram-se subdivididas em dois grandes grupos, consoante a posição face aos ventos dominantes no arquipélago (os alíseos do nordeste): i) grupo de barlavento, que integra as ilhas de Santo Antão (754 Km<sup>2</sup>), São Vicente (228 Km<sup>2</sup>), Santa Luzia (34 Km<sup>2</sup>), São Nicolau (342 Km<sup>2</sup>), Sal (215 Km<sup>2</sup>), Boa Vista (622 Km<sup>2</sup>) e os ilhéus Raso e Branco; ii) grupo de sotavento, que integra as ilhas do Maio (267 km<sup>2</sup>), Santiago (992 km<sup>2</sup>), Fogo (477 km<sup>2</sup>), Brava (65 km<sup>2</sup>) e os ilhéus Secos ou de Rombo. O relevo é muito irregular, variando entre muito plano e arenoso (ilhas do Sal, Boa Vista e Maio) a muito acidentado e rochoso (ilhas de Santo Antão, Santiago e Fogo).

Estando situado numa zona sob forte influência dos ventos alísios que fluem da Península Ibérica e do vento quente e seco do Norte de África, o arquipélago apresenta um clima árido e seco, caracterizado por uma longa estação seca e por um curto período de precipitação irregular que normalmente varia entre três a quatro meses, de julho ou agosto a outubro. A época das chuvas corresponde ao período de ocorrência dos ventos do Sul e do Sudeste associados à influência da Convergência Inter-Tropical e às correntes marítimas tropicais. A distribuição da precipitação anual sobre o arquipélago não é uniforme, podendo variar entre cerca de 150 mm para as zonas baixas e mais expostas aos ventos do leste e pouco mais de 700 mm, para as zonas altas (tipicamente acima dos 500 m) e menos expostas aos ventos continentais. As condições meteorológicas do arquipélago caracterizam-se geralmente por uma temperatura média anual à volta de 25 °C, humidade relativa do ar à volta de 75 % e concentração de poeira que varia ao longo do ano, registando-se períodos de céu muito limpo e períodos com episódios de poeira que são localmente designados por “*bruma seca*”. Este fenómeno está associada ao harmatão (localmente conhecido como “*lestada*”), um vento seco e carregado de poeira proveniente do deserto do Sara cujo fluxo sobre o arquipélago se regista com particular frequência e intensidade entre os meses de dezembro a março. Na Figura III-1 é ilustrada a diferença na aparência da atmosfera entre o período de céu limpo e o período de “*bruma seca*”.



Figura III-1: Visibilidade no ar em período de céu limpo (esquerda) e durante um episódio de poeira (direita).

O ponto de amostragem foi fixado na Cidade da Praia (ilha de Santiago), nas instalações do INMG localizadas no antigo aeroporto Francisco Mendes ( $14^{\circ} 55' N$  e  $23^{\circ} 29' O$ ), nos arredores a cerca de 2 km de distância do centro da Capital. Os equipamentos foram montados no terraço do edifício, a cerca de 98 m acima do nível do mar. A localização geográfica das ilhas de Cabo Verde e o sítio da amostragem são ilustrados na Figura III-2.



Figura III-2: Localização geográfica do arquipélago de Cabo Verde e sítio de amostragem na Cidade da Praia.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A obtenção de dados relativos à composição do aerossol atmosférico e às condições ambientais suscetíveis de influenciar o seu ciclo de vida é crucial para a consolidação de informações que possam elucidar sobre as propriedades e interações dos poluentes na atmosfera assim como para a avaliação dos efeitos. Ao longo dos anos, vários métodos têm sido aplicados na recolha e tratamento de dados, envolvendo técnicas de amostragem, métodos analíticos de identificação e quantificação de espécies químicas relevantes, métodos para a identificação das fontes, quantificação das emissões, avaliação dos processos de transporte e as interações das substâncias na atmosfera. Na literatura científica são várias as publicações que se debruçam sobre os aspetos atrás mencionados. Por exemplo, uma perspetiva global sobre a composição química da atmosfera e os métodos de análise pode ser encontrada em Monks *et al.* (2009) e Laj *et al.* (2009).

Nas secções 3.3.1 a 3.3.4 são apresentadas breves descrições dos métodos e instrumentos usados durante a campanha na Cidade da Praia, assim como a descrição dos métodos de análise laboratorial para a determinação da composição química e caracterização granulométrica do aerossol amostrado. Para uma melhor caracterização das amostras, a medição dos parâmetros característicos do aerossol foi complementada com a medição de variáveis meteorológicas relevantes usando uma estação integrada (Vantage Pro2™ Plus da Davis Instruments) que faz a aquisição em tempo real de dados sobre a temperatura, a humidade relativa do ar, a pressão, a velocidade e a direção do vento, a precipitação, a radiação solar e o índice UV.

Tendo em vista a garantia da qualidade dos resultados, os procedimentos de amostragem e as análises laboratoriais foram feitas com base em métodos validados. Complementarmente, os dados das medições foram objeto de verificação contínua e de validação com base em critérios de seleção apropriados. Assim sendo, a determinação da concentração das espécies químicas contidas nas amostras foi feita recorrendo à análise de filtros não amostrados (brancos), os quais foram submetidos a procedimentos idênticos aos filtros amostrados. Deste modo, a concentração de cada espécie foi determinada por subtração da quantidade da espécie nos filtros brancos do mesmo tipo. Por outro lado, os sinais analíticos das espécies foram processados tomando como referência os sinais de amostras-padrão preparadas para o efeito, sendo os métodos de análise sistematicamente calibrados no início de cada série de medições.

### 3.3.1 Recolha do Aerossol Atmosférico

A fase da amostragem constitui uma etapa fundamental para o estudo do aerossol atmosférico visto que dela dependem todas as etapas subsequentes para a quantificação e caracterização física e química do material amostrado.

O princípio de funcionamento dos amostradores baseia-se nas propriedades aerodinâmicas das partículas do aerossol e a escolha do instrumento depende de critérios que têm a ver, nomeadamente, com o tipo do aerossol a ser coletado e com a finalidade do estudo, sendo indispensável a salvaguarda dos pressupostos de qualidade e os parâmetros padrão estabelecidos por organismos oficialmente reconhecidos tais como a EPA e a Agência Europeia do Ambiente (AEA).

Tendo em vista a adequação dos procedimentos de amostragem aos critérios padrão de avaliação da qualidade do ar, em termos da distribuição granulométrica das partículas de aerossol, os amostradores são concebidos de modo a operarem de forma seletiva e com grande eficiência em faixas específicas de tamanho. Por convenção e com referência à proteção da saúde pública, a classificação das partículas do aerossol em termos de tamanho é feita tomando como referência o sistema respiratório humano, conforme é descrito em alguns documentos de referência (ex: ISO 7708:1995<sup>5</sup> e WHO/SDE/OEH/99.14<sup>6</sup>) e ilustrado na Figura II-8.

A caracterização das partículas do aerossol com base no diâmetro aerodinâmico é feita comparando-as com esferas perfeitas cujo tamanho e densidade são conhecidos e cujas velocidades de deposição se assemelham às partículas reais (Marple *et al.*, 1993). Deste modo, partículas com formas e densidades diferentes podem ser representadas por uma *esfera equivalente* de densidade unitária, sendo o tamanho definido em termos de um **diâmetro aerodinâmico equivalente**. Tendo em conta que uma partícula real não é necessariamente esférica, o diâmetro aerodinâmico é usualmente corrigido por um fator que leva em conta o efeito da forma. Do ponto de vista mecânico, o comportamento aerodinâmico das partículas é descrito pela equação de Navier–Stokes assumindo-se algumas simplificações para além da consideração da forma esférica. Uma simplificação útil para a amostragem com segregação por tamanho refere-se ao pressuposto de que cada partícula num fluxo se movimenta de forma livre e

---

<sup>5</sup> Air quality – particle size fraction definitions for health-related sampling (2008).

<sup>6</sup> Hazard Prevention and Control in the Work Environment: Airborne Dust (1999).

que o fluxo se comporta como um fluido incompressível. Quando um fluxo de partículas incide perpendicularmente sobre a superfície de impacção o mesmo é desviado segundo um ângulo de 90° e as partículas cuja massa é suficientemente grande não acompanham o fluxo desviado e, conseqüentemente, se depositam sobre a superfície de impacção. Deste modo, as partículas vão sendo paulatinamente fracionadas em função da sua massa (sendo esta determinada pelo tamanho) à medida que passam por diferentes estágios de impacção, sendo as mais pesadas retidas em primeiro lugar e as mais leves (e de menor tamanho) transportadas para as superfícies de impacção subsequentes.

A quantificação das partículas do aerossol pode ser conseguida com base em três mecanismos fundamentais: i) *mecânico* – baseia-se nas propriedades inerciais/gravíticas; ii) *ótico* – baseia-se na interação entre as partículas e a radiação; iii) *elétrico* – baseia-se na interação entre as partículas e um campo elétrico. Os três mecanismos levam em conta as propriedades aerodinâmicas das partículas, sendo estas dependentes do tamanho, da forma e da massa volumica. Tendo em conta as dificuldades em se conseguir a segregação granulométrica das partículas em toda a faixa de tamanhos (desde o modo de Aitken às partículas gigantes) através de um único instrumento, é comum o uso de uma combinação de várias técnicas. Em geral, as partículas de tamanho superior a 0,1 µm podem ser segregadas por intermédio de impactores inerciais (Duarte *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2011) ou dos contadores óticos (Burkart *et al.*, 2010; Heim *et al.*, 2008), enquanto as partículas mais finas ( $D_p < 0,1 \mu\text{m}$ ) são usualmente segregadas através dos contadores de núcleos de condensação e dos analisadores de mobilidade elétrica (Cruz e Pandis, 1997; Petters *et al.*, 2007; Slowik *et al.*, 2011) através dos quais se pode identificar partículas submicrométricas com dimensões a partir de 0,005 µm. No presente estudo, a quantificação do aerossol foi feita através do método gravimétrico e do método ótico, usando amostradores de diferentes caudais e um contador ótico de partículas, respetivamente.

A parte operacional da amostragem foi desenvolvida entre 9 de janeiro de 2011 e 8 janeiro de 2012, com recurso a três amostradores: um de caudal elevado (High Volume, Tisch® Environmental, USA) operando a 1,13 m³/min e dois amostradores de médio/baixo caudal (PARTISOL®-PLUS, modelo 2025 da Thermo Scientific e TCR TECORA®, modelo Echo PM) operando ambos a 16,6 dm³/min. Os equipamentos foram montados com cabeças de separação por impacção que permitem apenas a passagem de partículas com tamanho inferior a 10 µm (PM10) e funcionaram em simultâneo durante toda a campanha, com tempos de amostragem entre 6 e



96 horas, consoante a concentração de poeira no ar. O PARTISOL operou em regime de PM2.5 durante o primeiro mês da amostragem (por engano) e em regime de PM10 no período restante.

O sistema Hi-Vol é composto por uma cabeça de pré-separação (PM10 Tisch Environmental, modelo TE-6001) e por uma caixa metálica que suporta a cabeça de separação e que alberga um controlador de caudal (fabricado na UA), um motor de sucção e um temporizador programável através do qual se faz a programação prévia do tempo de amostragem. A operação de amostragem baseia-se na sucção do ar pela bomba e na retenção do material particulado sobre o filtro.

O PARTISOL-Plus 2025 é um sistema integrado de amostragem de material particulado, com capacidade para operar de forma sequencial com até 16 filtros, sendo a troca dos filtros feita de forma automática e em intervalos de tempo previamente definidos pelo operador. O equipamento está concebido para amostragens em ambientes exteriores sem necessidade de proteção e pode ser montado com cabeças de recolha de partículas totais suspensas (TSP – *total suspended particle*) ou de recolha seletiva de partículas com tamanhos específicos (PM10, PM2.5 e PM1) usando filtros de 47 mm de diâmetro. Através de dispositivos de controle automático (Activol™), o Partisol® opera a um caudal específico compreendido no intervalo entre 5 e 18 dm<sup>3</sup>/min e faz a monitorização da temperatura ambiente e da pressão do ar, tendo em vista a manutenção do caudal de amostragem no valor especificado pelo utilizador. Estes parâmetros da amostragem, assim como a humidade relativa do ar e o tempo decorrido são continuamente exibidos num ecrã, o que permite ao operador a visualização em tempo real das condições de funcionamento do sistema. Por outro lado, o sistema integra softwares de aquisição em modo contínuo e registo automático em intervalos de tempo de 5 minutos dos dados relativos aos parâmetros anteriormente referidos, incluindo o volume total amostrado e o registo de anomalias ocorridas durante a amostragem. Estes dados podem ser periodicamente transferidos para unidades externas de arquivo digital usando software apropriado (ex: Hyperterminal) e o terminal de conexão incorporado no amostrador.

À semelhança do Partisol®, o TECORA é um sistema autónomo de amostragem de material particulado em ambientes externos, com capacidade para proceder a recolha de partículas PM10, PM2.5, PM1 e TSP, consoante a cabeça de seleção montada no equipamento. A operação de amostragem é monitorizada automaticamente pelo equipamento, sendo as condições predefinidas pelo utilizador: a recolha de amostras pode ser feita em intervalos de tempo desde 1

minuto a 1 semana, com uma resolução temporal de 1 segundo, podendo a operação ser feita em modo contínuo ou intermitente (de 30 em 30 minutos) consoante a escolha do utilizador; e o caudal da amostragem pode ser fixado em valores no intervalo entre 10 a 50 dm<sup>3</sup>/min. O sistema informático integrado no amostrador permite o registo de dados sobre o caudal de operação, volume total amostrado, temperatura e pressão do ar ambiente, numa base temporal de 5 min. No final da amostragem, é exibido o tempo total de operação (hh:mm:ss) e os valores médios dos parâmetros de base para os cálculos da concentração (isto é, o volume e o caudal), assim como os valores médios da temperatura e da pressão.

Com o objetivo de recolher amostras com separação/diferenciação de partículas por tamanho, o amostrador Hi-Vol foi operado alternadamente em regime de impacção usando um impactor Sierra de 5 pratos. Complementarmente, foi também usado um segundo impactor com 8 estágios (impactor Berner, modelo Hauke LPI 30/0,06/2) que opera a baixo volume, com um caudal médio de 30,5 dm<sup>3</sup>/min. As secções de corte dos impactores utilizados e as frações de tamanho das partículas do aerossol são apresentadas na Tabela III-2 e ilustradas na Figura III-3.

### **Filtros de recolha das amostras**

A amostragem foi feita em diferentes superfícies de filtração ou deposição com características apropriadas para a retenção do material particulado: filtros de fibra de quartzo, teflon e policarbonato e folhas de alumínio. A escolha das superfícies leva em conta critérios que têm a ver nomeadamente com: a adequação do material constituinte do filtro ao caudal de amostragem; a eficiência na retenção do material particulado; a garantia de estabilidade física e química do material depois da amostragem; e adequação aos procedimentos analíticos previstos para a caracterização física e química da amostra recolhida. Para cada amostragem foi feito o registo da operação no início e no fim, tendo em vista os cálculos subsequentes para a quantificação da massa total do aerossol amostrado e para o estudo quantitativo da sua composição química. Na Tabela III-1 é apresentada uma síntese da informação relativa aos equipamentos e tipos de filtro utilizados, assim como aos métodos analíticos usados.

Tendo em vista a garantia de qualidade da operação de amostragem e a fiabilidade dos resultados subsequentes, os equipamentos foram objeto de monitorização diária, com particular atenção para o controle do caudal e da temperatura, e foram feitas calibrações regulares durante a

campanha, em intervalos de duas a três semanas e no decurso de cada manutenção ou reparação de avaria. Antes de serem usados nas operações de amostragem, os filtros de quartzo e de alumínio foram submetidos a um tratamento térmico em estufa à volta de 500 °C.

Tabela III-1: Equipamentos, tipo e quantidade dos filtros, parâmetros medidos e métodos de medição.

Equipamento	Filtro de Suporte	Componentes /parâmetros	Método analítico
Hi-Vol	Quartzo (Whatman® QM-A) → 129 amostras PM10 → 11 amostras fracionadas (impactor de 6 estágios)	PM10 e frações granulométricas	Gravimetria
		EC e OC	Método termo-ótico
		Carbonato total	Reação ácida
		caraterização mineralógica (*)	Difração de raios-X
PARTISOL	Teflon® diâmetro = 47 mm; tamanho dos poros = 0,2 µm. → 123 amostras PM10 → 13 amostras PM2.5	PM10 e PM2.5	Gravimetria
		iões inorgânicos solúveis em água	Cromatografia iónica
TECORA	Nuclepore-Policarbonato (Fisher Scientific®)  diâmetro = 47 mm; tamanho dos poros = 0,015 µm → 144 amostras PM10	PM10	Gravimetria
		composição elementar	Análise por ativação neutrónica (INAA) e emissão de raios-X induzida por protões (PIXE)
BERNER	Folha de alumínio	frações de impacção (Tabela III.2)	Gravimetria
		iões inorgânicos solúveis em água	Cromatografia iónica
		EC e OC	Método termo-ótico

(\*) Feita apenas para os filtros PM10.

Devido à sua área superficial específica elevada, os filtros em fibra de quartzo podem apresentar interferências na quantificação do material particulado, visto que têm uma grande capacidade de adsorver espécies gasosas presentes no ar amostrado, sobretudo os compostos orgânicos semi-voláteis (Turpin *et al.*, 1994). Os filtros Nucleopore e de Teflon são passíveis a perdas de material semi volátil por volatilização. Deste modo, a massa de material recolhido nos filtros de quartzo é tendencialmente superior à massa do material recolhido nos filtros Nuclepore e de Teflon. Para além das caraterísticas dos filtros, a relevância dos artefatos na recolha das amostras está dependente de outras variáveis, nomeadamente a duração da amostragem, o caudal do aparelho, a temperatura ambiente, a humidade relativa do ar, a concentração dos compostos orgânicos

semi-voláteis na fase gasosa e particulada (Eatough *et al.*, 2001), bem como a concentração de gases reativos.

Para a recolha seletiva das partículas com impactor Hi-Vol os filtros de quartzo foram sujeitos a adaptação prévia, produzindo-se ranhuras para a passagem do ar alternadamente a faixas de retenção de material (Figura III-3.a). Deste modo, os filtros foram dispostos em cada prato de impacção de forma que as faixas de retenção ficam colocadas frontalmente às fendas do prato antecedente. No último estágio do impactor é comum usar-se um filtro inteiro sem ranhura (filtro backup) para a recolha de todas as partículas que escapam do penúltimo prato. Para o impactor Berner, as folhas de alumínio foram cortadas em forma de anilha e colocadas em dispositivos de material inox (Figura III-3.b) contendo cada um vários orifícios de dimensões padronizadas e correspondentes aos diâmetros de corte especificados na Tabela III.2.

Tabela III-2: Perfis de separação por tamanho das partículas do aerossol com base nos impactores.

Impactor	Estágios e diâmetros de corte das partículas ( $\mu\text{m}$ )							
Hi-Vol	1 7.2 - 10	2 3 - 7.2	3 1.5 - 3	4 0.95 - 1.5	5 0.49 - 0.95	Filtro final ( <i>backup</i> ) < 0.49		
Berner	1 8 - 16	2 4 - 8	3 2 - 4	4 1 - 2	5 0.5 - 1	6 0.25 - 0.5	7 0.125 - 0.25	8 0.0625 - 0.125

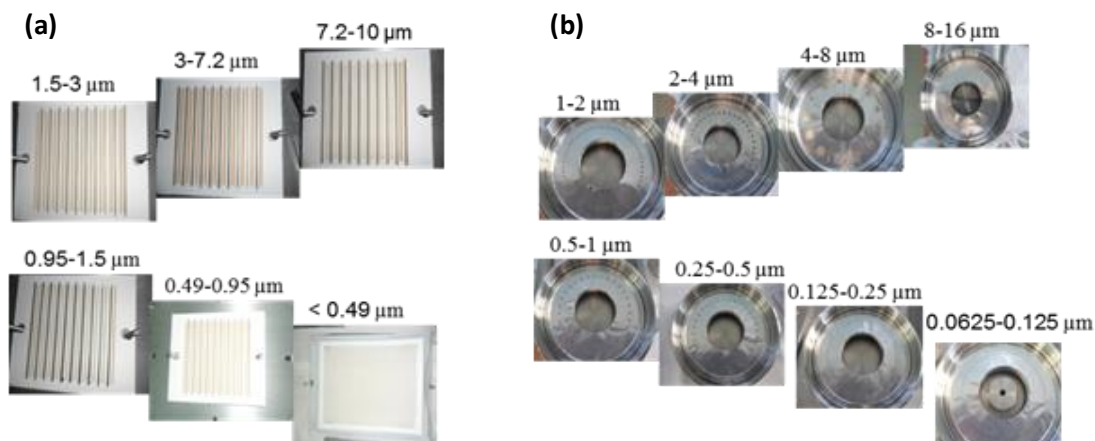


Figura III-3: Amostras recolhidas com impactores: (a) filtros de quartzo, com impactor Hi-Vol; (b) folhas de alumínio, com impactor Berner.

### 3.3.2 Medições em Contínuo do Aerossol Atmosférico

Tendo em vista a elucidação da variação temporal da concentração e das propriedades do aerossol e as relações com a variação temporal na atividade das fontes locais e regionais, a campanha de recolha das amostras em filtros foi complementada por medições em contínuo, recorrendo a um contador ótico de partículas e a um analisador de carbono negro.

#### **a) Monitorização da concentração da poeira através do contador ótico (GRIMM-EDM 164)**

O funcionamento do contador ótico baseia-se na interação individual de cada partícula com um feixe de radiação. Em geral, o sistema de recolha é concebido para permitir um fluxo “diluído” da amostra que permite a chegada de partículas, uma de cada vez, no campo do feixe de um laser. Com o auxílio de um tubo fotomultiplicador, faz-se a medição da intensidade da radiação difundida por cada partícula, a qual é uma função do diâmetro, da forma e do índice de refração da partícula. O número de pulsos elétricos para cada magnitude (esta é fixada para cada tamanho de partícula) é acumulado num analisador multicanal.

Em geral, os contadores óticos apresentam dificuldades na identificação de partículas abaixo de  $0,3\ \mu\text{m}$  devido à inadequação da seção eficaz, enquanto para as partículas gigantes as dificuldades de quantificação resultam do facto de as mesmas existirem em concentrações muito baixas. Para partículas muito finas ( $D_p < 0,2\ \mu\text{m}$ ), é comum usarem-se os contadores de partículas por condensação e os analisadores de mobilidade elétrica, sendo estes últimos capazes de identificar partículas na faixa de tamanhos entre  $0,005$  a  $0,8\ \mu\text{m}$ .

No âmbito do presente estudo, a determinação da concentração das partículas pelo método ótico foi feita com o espectrómetro de aerossol GRIMM (modelo EDM 164), através do qual se pode fazer a quantificação das partículas em termos de número, agrupando-as em 31 frações de tamanho compreendidas na gama entre  $0,25$  a  $32\ \mu\text{m}$ . A contagem das partículas é realizada fazendo-as passar através de uma câmara ótica onde elas interagem com um feixe de radiação emitida por um laser a um comprimento de onda de  $660\ \text{nm}$ . Esta interação envolve a dispersão da luz pelas partículas e a luz dispersa é recolhida por um espelho e transmitida para um fotodetector onde é convertida em sinal elétrico. O funcionamento do método é ilustrado nos

esquemas da Figura III-4. De acordo com a teoria de Mie, a intensidade do pulso eléctrico é dependente do tamanho da partícula e, por conseguinte, os pulsos originados pela interação das partículas atmosféricas com a radiação laser são classificados e registados em 31 canais, sendo cada canal correspondente a uma fração específica de tamanho das partículas: 12 canais se situam na faixa submicrométrica e correspondem a diâmetros de corte mínimos de 0.25, 0.28, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.58, 0.65, 0.7, 0.8 e 1.0  $\mu\text{m}$ , enquanto 19 canais se situam na faixa micrométrica, com diâmetros de corte mínimos de 1.3, 1.6, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 6.5, 7.5, 8.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 25, 30 e 32  $\mu\text{m}$ .

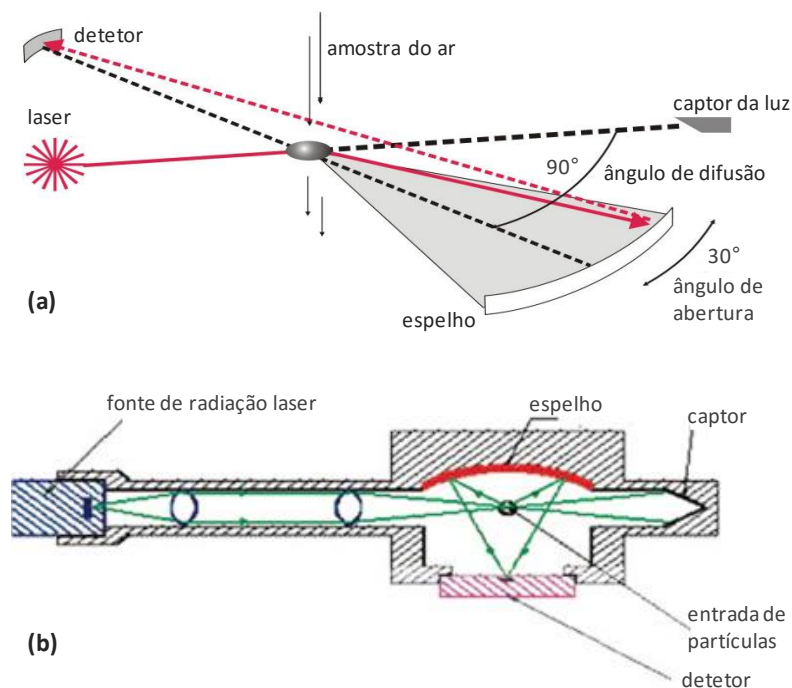


Figura III-4: Mecanismo de funcionamento do espectrómetro de aerossol - adaptado de Grimm e Eatough (2009): (a) princípio de medição; (b) esquema do sistema laser.

O desenho do sistema GRIMM EDM 164 permite o funcionamento do equipamento sem necessidade de cabeça de separação das partículas à entrada, contrariamente ao que acontece com os amostradores. O equipamento possui um sistema de sucção do ar concebido com base na Convenção de Juanesburgo (isto é, o fluxo de ar à entrada tem uma velocidade semelhante à do sistema respiratório humano), o que se traduz numa elevada eficiência de recolha de partículas com tamanhos até 10-20  $\mu\text{m}$ , para velocidades de vento à volta de 8  $\text{m.s}^{-1}$  (Grimm e Eatough,

2009). O fluxo de ar a ser analisado pelo equipamento é introduzido através de uma bomba de controlo automático a um caudal de 1,2 dm<sup>3</sup>/min. O mecanismo de medição do aparelho possibilita a medida de concentrações de aerossol entre 1 a 2 000 000 partículas/dm<sup>3</sup> e concentrações mássicas entre 0,1 a 6 000 µg/m<sup>3</sup>. O sistema informático integrado no equipamento permite a visualização da concentração numérica das partículas do aerossol em tempo real, sendo os dados adquiridos em intervalos de tempo de 6s, de acordo com o mecanismo de funcionamento do laser (Grimm e Eatough, 2009). Os dados de medição são automaticamente registados num dispositivo interno de memória, tomando como base valores médios correspondentes a intervalos de tempo de 1 a mais do que 60 minutos. Durante a campanha de amostragem CV-DUST, os registos da concentração de partículas foram feitos numa base temporal de 5 minutos, o que se traduziu numa acumulação de mais que 100 000 registos ao longo da campanha e aproximadamente 82 000 valores de concentração para cada uma das 31 frações de tamanho.

A dispersão da radiação é fortemente influenciada pelo tamanho e forma das partículas e pelo índice de refração (*RI*), de acordo com a seguinte equação:

$$I(D_p, RI) = k \cdot \int D_p^2 \cdot f(\theta, D_p, RI) \cdot \sin(\theta) d\theta \quad \text{Eq. III-1}$$

onde *I* é a intensidade da radiação difundida, *k* é uma constante dependente do arranjo interno da câmara de medição,  $\theta$  é o ângulo de dispersão, *D<sub>p</sub>* é o tamanho da partícula e *f* é a função de intensidade da dispersão e *RI* é o índice de refração ( $RI = n - ik$ ). O tamanho das partículas do aerossol é usualmente expresso em termos de diâmetro aerodinâmico, um parâmetro que incorpora o efeito da forma sobre o comportamento aerodinâmico das partículas atmosféricas. Por sua vez, o índice de refração integra uma parte real (*n*) que reflete sobretudo os efeitos das partículas sobre a velocidade de propagação da luz e outra parte imaginária (*ik*) que traduz o efeito da atenuação da radiação resultante dos processos de absorção.

### **b) Monitorização do EC através do Etalómetro**

No âmbito do presente estudo, a medição do carbono negro em modo contínuo foi feita com recurso ao etalómetro Magee Scientific (modelo AE31), que opera com sete canais correspondentes aos comprimentos de onda de 370, 470, 520, 590, 660, 880 e 950 nm. O fluxo de

ar ambiente é introduzido no sistema a um caudal médio de 4,0 L/min, através de um canal de entrada sem definição do tamanho de corte. Durante o funcionamento do instrumento, o material particulado presente no ar vai-se acumulando continuamente sobre o filtro de fibra de quartzo (Q250F de Pallflex ©) em forma de fita. Quando o sinal da atenuação ótica ultrapassa a unidade de referência, a fita de recolha avança automaticamente, devendo o instrumento ser previamente programado para o efeito. As medições foram inicialmente feitas em intervalos de tempo de 5 minutos (entre 12 de janeiro e 7 de abril de 2011) e posteriormente fixadas em intervalos de 2 minutos até o final da campanha.

A medição com etalómetro baseia-se na atenuação ótica da radiação emitida na região espectral do UV, visível e infravermelho quando estas radiações atravessam uma amostra retida num filtro. Visto que a atenuação de uma radiação de comprimento de onda específico é proporcional à concentração do material contido no filtro, a aplicação do método baseia-se numa expressão equivalente da equação II.2:

$$ATN = -\ln\left(\frac{I_A(\lambda)}{I_R(\lambda)}\right) = \sigma(1/\lambda) \times C_{aerossol} \quad \text{Eq. III-2}$$

em que  $I_A$  e  $I_R$  representam as intensidades da radiação que atravessa o filtro contendo a amostra e da radiação que atravessa o filtro sem amostra (radiação de referência), respetivamente,  $\sigma$  representa a **atenuação específica** para o comprimento de onda em referência e  $C_{aerossol}$  a concentração do aerossol.

Não obstante a utilidade da equação apresentada, é de se destacar que a linearidade da relação entre a concentração das espécies e a atenuação ótica se baseia em algumas aproximações: *i)* as partículas da amostra possuem tamanhos inferiores a  $2\pi\lambda$ ; *ii)* a concentração da espécie absorvente na amostra situa-se abaixo do limite de saturação; *iii)* o efeito da matriz do filtro é desprezável. Relativamente ao efeito da matriz, estudos têm demonstrado a possibilidade de acoplamento dos sinais da atenuação ótica provocada pelo carbono negro e os sinais da atenuação provocada pela presença de outras espécies, nomeadamente a poeira mineral (Fialho *et al.*, 2006, 2005). Baseando em resultados experimentais, Fialho *et al.* (2006) apresentaram uma formulação matemática que permite estimar a contribuição do ferro para a atenuação ótica provocada por uma amostra de poeira mineral, partindo do pressuposto de que na região visível do espectro eletromagnético a atenuação adicional àquela do carbono negro se deve essencialmente à presença dos óxidos de ferro, designadamente a hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – de cor



vermelha) e a goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$  – cor castanho-amarelada). Deste modo, o termo  $\sigma$  da equação anterior se exprime da seguinte forma:

$$\sigma_{aerosol}(\lambda, t) = 14,625 \times \lambda^{-1} \times C_{CE}(t) + 0,234 \times \lambda^{-4} \times C_{Fe}(t) \quad \text{Eq. III-3}$$

onde  $C_{CE}(t)$  e  $C_{Fe}(t)$  representam a concentração do carbono negro e do ferro, respetivamente, enquanto os coeficientes numéricos correspondem a constantes de absorção do carbono negro ( $14,625 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ) (Hansen, 2003) e do óxido de ferro-hematite ( $0,234 \mu\text{m}^4 \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ).

### 3.3.3 Análise gravimétrica dos filtros amostrados

A caracterização gravimétrica das amostras recolhidas baseou-se na pesagem dos filtros antes e depois da amostragem, sendo a massa do material amostrado obtido pela diferença entre os valores médios das massas registados em cada fase. Tendo em vista a determinação da massa das amostras em condições padronizadas (EN12341:1998)<sup>7</sup>, os filtros foram acondicionados durante períodos de tempo prolongados (em geral 24h) em ambiente controlado, com valores de humidade relativa do ar e da temperatura à volta de 50 % e 20 °C, respetivamente. As operações de pesagem foram efetuadas em condições idênticas usando balanças analíticas: os filtros de Quartzo foram pesados com recurso à balança Mettler Toledo® AG245 (sensibilidade de 0.1 mg/0.01 mg), enquanto os filtros Nuclepore e os de Teflon foram pesados usando uma microbalança (Mettler Toledo®) com 0.1 µg de sensibilidade.

A concentração mássica do material particulado (**C**) para cada período (**t**) de amostragem foi calculada a partir da massa (**m**) da amostra respetiva e do volume (**V**) de ar absorvido durante o mesmo período, de acordo com as seguintes equações:

$$C = \frac{m}{V}$$

Eq. III-4

e

$$V = Q \times t$$

Eq. III-5

sendo Q o caudal de operação do amostrador. Uma vez que a massa da amostra é expressa em µg e o volume do ar expresso em m<sup>3</sup>, obtém-se a concentração de material retido nos filtros expressa em µg.m<sup>-3</sup>.

Para as amostras segregadas por tamanho, a concentração de cada fração granulométrica é obtida pela mesma via, a partir da massa do respetivo filtro e do volume do ar amostrado, sendo a massa global da amostra correspondente à soma das massas das diferentes parcelas.

---

<sup>7</sup> Método de referência para a determinação de PM<sub>10</sub> (1999/30/EC).

### 3.3.4 Análise da composição química das amostras

A caracterização química das amostras incidiu essencialmente sobre os seguintes parâmetros: *i)* iões inorgânicos solúveis em água ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ); *ii)* fração carbonácea (EC, OC e carbonatos); *iii)* análise elementar – elementos metálicos (Al, As, Ba, Ca, Co, Ce, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Sb, Sc, Si, Sm, Ti, V, Pb, Zn e Zr) e elementos não metálicos (S, Cl e Br).

#### a) Determinação dos iões inorgânicos solúveis em água (IISA)

A determinação dos IISA foi feita para todos os filtros de teflon e para os filtros de quartzo amostrados com impactor. As amostras nos filtros foram extraídas em água ultra-pura (Millipore, Simplicity 185), com banhos em ultra-som durante cerca de 20 minutos. Tendo em vista a remoção de partículas não solubilizadas, as amostras extraídas foram filtradas usando um filtro de seringa de 0,2  $\mu\text{m}$ . A quantificação das espécies alvo foi realizada com recurso a dois sistemas de cromatografia iónica (CI), conforme se descreve a seguir:

- **Análise dos aniões ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ )**

A análise foi efetuada utilizando uma coluna 4x50 mm e outra de 4x250 mm (RFIC™ IonPac® modelo AS4A-SC), sendo ambas montadas num forno (Shimadzu CTO-6A). O sistema inclui ainda um detetor de condutividade (Shimadzu CDD-6A), um dispositivo de interface (DIONEX, UCI-100), uma bomba (JASCO PU-980) e um injetor (Gilson, modelo 401). Para a eluição foi usada uma solução tampão de carbonato e bicarbonato de sódio, com as seguintes concentrações dos solutos:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1,8 \times 10^{-3} \text{ M}$  e  $\text{NaHCO}_3 = 2,27 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Para suprimir a condutividade do eluente que sai da coluna de separação e garantir que apenas os iões da amostra sejam encaminhados para o detetor, foi usada uma solução regenerante de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,05 N. As injeções da amostra líquida foram feitas usando “loops” de 50, 100 e 200  $\mu\text{L}$ , em função das concentrações de iões previstas nas amostras.

- **Análise de catiões ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ )**

Foi usado um sistema integrado (DIONEX DX-100, Ion Chromatograph) contendo uma pré-coluna 4x50 mm (IonPac® CG12A) e uma coluna 4x250 mm (IonPac® CS12A), ao qual se encontra acoplado um injetor (Gilson, modelo 234). Para a eluição foi usada a solução de ácido

metassulfónico (MSA),  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 15 mN e como regenerante foi usada a solução de hidróxido de tetrabutylamónio (TBAOH),  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ , 50 mN.

### **b) Determinação da fração carbonácea (EC e OC)**

Os métodos de determinação da fração carbonácea do aerossol atmosférico podem ser classificados em três categorias, consoante o princípio de base para as medições: métodos químicos, óticos e térmicos. Os métodos químicos consistem na prévia eliminação da fração orgânica por extração com solventes ou extração ácida e posterior determinação de EC por volatilização térmica. Os métodos óticos baseiam-se nas formas de interação entre o carbono na sua forma elementar e a radiação do espectro visível. A quantificação da espécie baseia-se no facto de a medição da absorção de luz pelo aerossol no intervalo do espectro visível estar fortemente correlacionada com o conteúdo em carbono negro. Exemplos de técnicas óticas na determinação do carbono são o etalómetro, a análise por refletância e o método de prato de integração. Por sua vez, os métodos térmicos baseiam-se no aquecimento controlado da amostra e conversão do conteúdo carbonáceo existente nos compostos químicos da amostra em outras formas suscetíveis de detecção por intermédio de uma técnica complementar.

À semelhança do que acontece na determinação de inúmeras espécies químicas, é usual a aplicação de métodos acoplados para a determinação do conteúdo carbonáceo, como é o caso do método termo-ótico utilizado no presente estudo. Em geral, a determinação do carbono através da combinação entre os métodos óticos e os métodos térmicos baseia-se na quantificação do metano ( $\text{CH}_4$ ) ou do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que se formam pela redução/oxidação de espécies contendo o carbono na sua constituição. Tendo em vista a diminuição da margem de erro na quantificação do EC e do OC, o carbono na forma de carbonato deve ser objeto de remoção prévia nas etapas preliminares, sendo comum submeter as amostras a vapor de ácido (ex:  $\text{HCl}$ ) antes de serem analisadas, durante um período adequado (ex: 24h).

No âmbito do presente estudo, a quantificação do material carbonáceo (EC e OC) foi feita através do método termo-ótico, o qual se baseia na conversão térmica dos compostos de carbono (excetuando a forma carbonatada) contidos no filtro e na medição da refletância ou da transmitância (Chow *et al.*, 1993; Pio *et al.*, 1994) da radiação emitida por uma fonte luminosa. Comparativamente aos outros métodos, este apresenta a vantagem de ter uma grande

sensibilidade e seletividade na determinação do EC e do OC. Contudo, observa-se que a quantificação do EC pode ser afetada pela presença de compostos corados que absorvem a radiação de referência para as medições, destacando-se a interferência do óxido de ferro em amostras que contêm carga considerável de poeira mineral. Para baixas concentrações desses compostos, a interferência é normalmente negligenciável visto que as respectivas absorvâncias são baixas quando comparadas com a absorvância do EC (Birch e Cary, 1996).

Para as amostras em estudo, o conteúdo carbonáceo (em termos de EC e OC) foi determinado para todos os filtros de quartzo (amostras PM10 total e amostras com impacção) com base no sistema termo-ótico concebido na UA-DAO, cuja montagem instrumental é descrita na Figura III-5. Complementarmente ao sistema termo-ótico, a quantificação do EC foi feita através do etalômetro, sendo neste caso referido como carbono negro em vez de carbono elementar.

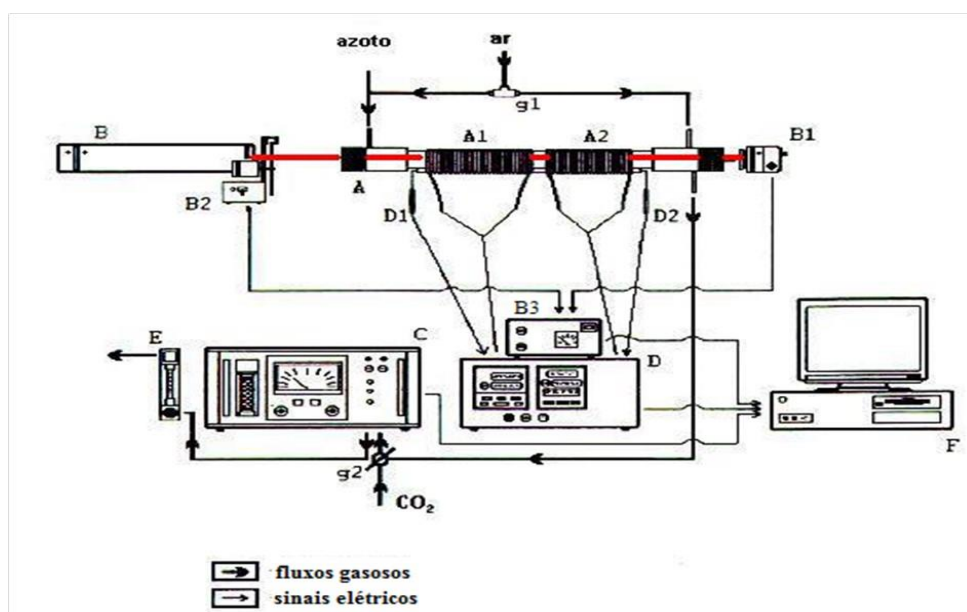


Figura III-5: Diagrama da montagem instrumental do método termo-ótico (Pio *et al.*, 1994-a; Castro, 1997).

**Legenda:** A- Tubo de quartzo (forno); A1 – primeira zona de aquecimento (T variável até 950 °C); A2- segunda zona de aquecimento (T = 700 °C); B- Fonte de radiação laser; B1-Detetor; B2-Pulsador; B3-Transdutor; C- Analisador de CO<sub>2</sub>; D- Controlador de Temperatura; D1/D2-Termopares; E- Rotâmetro; F- Computador; g1 e g2- Eletroválvulas.

O procedimento de análise pelo método termo-ótico inclui as seguintes etapas e operações, de acordo com o protocolo experimental adotado na UA-DAO:

- a) corte dos filtros em parcelas de forma circular, com 9 mm de diâmetro;
- b) colocação das parcelas em vapor de ácido (HCl) durante 24 h, para a remoção dos carbonatos;
- c) análise da amostra no sistema termo-ótico.

A análise das amostras é precedida de algumas operações essenciais no sistema de medição, incluindo a configuração do suporte informático para o processamento dos sinais analíticos e a calibração do sistema termo-ótico propriamente dito. As quantidades de EC e OC em cada parcela do filtro introduzida no sistema são expressas em  $\mu\text{g.C/cm}^2$  e a concentração dos referidos componentes na amostra é calculada através da multiplicação da quantidade registada pela área do filtro amostrado.

Para a quantificação do carbono na amostra, as parcelas de filtro são colocadas num pequeno tubo de quartzo e introduzidas na primeira região de aquecimento (A1). Antes de se iniciar o aquecimento, o interior do forno é purgado com gas inerte ( $\text{N}_2$ ) para remover o ar atmosférico que entra durante a introdução da amostra. Esta operação prévia é indispensável para evitar interferências do  $\text{CO}_2$  do ar na quantificação do carbono da amostra. Seguidamente à introdução da amostra no forno e após a estabilização do analizador de  $\text{CO}_2$  na linha de base, inicia-se o registo da análise pelo sistema informático e o programa de aquecimento controlado da amostra, programa esse que decorre em duas etapas: na primeira etapa de aquecimento, cuja temperatura vai até  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , ocorre a volatilização dos compostos orgânicos presentes no filtro; após o tempo necessário para a remoção completa da componente orgânica, inicia-se a segunda etapa de aquecimento cuja temperatura atinge cerca de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  e simultaneamente é introduzido um fluxo gasoso contendo oxigénio,  $\text{N}_2$  e ar (mistura de  $\text{N}_2 + 4\%$  de  $\text{O}_2$ ) que assegura a oxidação do EC presente na amostra. Todas as fases da análise são controladas automaticamente pelo sistema informático.

Devido à temperatura elevada na 2ª região de aquecimento (A2), todo o carbono libertado da amostra aquecida na região A1 é convertido em  $\text{CO}_2$  sendo o processo de oxidação facilitado pela presença de um catalisador ( $\text{CuO}$ ) e pela injeção direta do ar (4 %) na 2ª região do forno. O  $\text{CO}_2$  resultante da oxidação do carbono nas etapas 1 e 2 é conduzido para o espectrofotómetro de infravermelho onde é quantificado com base no princípio descrito anteriormente. Tendo em conta que o gás flui continuamente através do detetor, os sinais de medição são integrados e

resultam num pico cuja área é correlacionada com a massa total do CO<sub>2</sub> resultante da oxidação de todo o carbono presente na amostra.

Tendo em conta a elevada temperatura do forno e a ausência de oxigénio no decurso da primeira fase de aquecimento criam-se condições favoráveis à pirólise de alguns compostos orgânicos presentes na amostra, que só serão volatilizados na segunda fase do aquecimento, juntamente com o EC. Deste modo, a quantificação do EC fica sujeita a interferências dos produtos da pirólise, mas, visto que estes absorvem na região visível, os desvios na quantificação do carbono negro original da amostra podem ser corrigidos através da monitorização da cõr do filtro durante todo o percurso analítico usando um laser de hélio e néon (He-Ne) que opera a 632,8 nm. Com a introdução deste procedimento complementar no roteiro da análise, o início da quantificação do carbono negro corresponde ao momento em que o sinal do laser retorna ao seu valor inicial.

### **c) Análise de carbonatos**

A quantificação do carbonato nas amostras foi feita através de uma montagem localmente concebida na UA-DAO e baseia-se na medição do CO<sub>2</sub> que se liberta da reação entre o material retido nos filtros amostrados e uma solução de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) a 20 %. O CO<sub>2</sub> é medido através da espectrometria de infravermelho não dispersivo. Tendo em conta o efeito do ácido sobre a amostra, o carbonato medido representa não só a componente solúvel em água, mas também a fração insolúvel que se decompõe na presença do ácido.

### **d) Análise da composição elementar**

A caracterização elementar das amostras foi feita através da análise por ativação neutrónica (INAA – do inglês *Instrumental Neutron Activation Analysis*) e da emissão de raios-X por indução de partículas (protões) (PIXE - do inglês *Proton-Induced X-ray Emission*), no Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico (CTN-IST). Os elementos analisados pelo INAA foram As, Ba, Ce, Co, Cr, Fe, K, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Zn e Zr, enquanto com o PIXE foram analisados os elementos Al, Br, Ca, Cl, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Si, Ti e V. Os procedimentos de análise das amostras por cada um dos métodos encontram-se descritos nas publicações de (Almeida-Silva *et al.*, 2013) e (Almeida-Silva *et al.*, 2014).

O funcionamento do INAA baseia-se no decaimento radioativo dos átomos dos elementos a serem analisados, submetendo-os a uma ativação nuclear prévia por bombardeamento com feixe de neutrões (ativação neutrónica). Devido à instabilidade adquirida pelos núcleos bombardeados, estes sofrem decaimento radioativo emitindo radiação característica (raios gama -  $\gamma$ ) do elemento em destaque e que serve de base à sua identificação e quantificação a partir do espectro de radiação emitida, usando um detetor de germânio hiperpuro. O procedimento para a quantificação de um dado elemento presente na amostra de aerossol baseia-se na utilização de um isótopo de referência que é irradiado juntamente com a amostra, sendo a concentração do elemento da amostra determinada a partir de um fator de comparação ( $k_0$ ) que é característico do isótopo usado como referência (Almeida, 2004).

O funcionamento do PIXE baseia-se no bombardeamento da amostra a ser analisada com um feixe de partículas (geralmente prótons acelerados) e na quantificação da radiação-X que é emitida no decurso do rearranjo dos eletrões das camadas internas dos átomos presentes na amostra. Tendo em conta que a energia das transições eletrónicas é característica para cada tipo de átomo, os elementos podem ser identificados a partir do comprimento de onda da radiação-X e as respetivas quantidades deduzidas com base na proporcionalidade entre o número de partículas que atingem o alvo e a intensidade da radiação-X de comprimento de onda característico do elemento em causa (Almeida, 2004).



## **3.4 ANÁLISE E PROCESSAMENTO DOS DADOS**

### **3.4.1 Introdução**

Para além de informações sobre o tipo e a concentração das espécies químicas que constituem o aerossol e informações acerca da distribuição granulométrica das suas partículas, torna-se imprescindível obter informações complementares que possam elucidar sobre aspetos chave que contribuem para as variações da concentração dos constituintes do aerossol, nomeadamente as fontes de emissão, o transporte e as transformações físicas e químicas a que as substâncias estão sujeitas no seu percurso entre os pontos de origem e os locais de medição. Tendo em vista a compreensão dos diferentes processos, a classificação dos dados das medições constitui um procedimento essencial. Para este efeito, duas abordagens principais têm sido aplicadas ao longo dos anos, uma incidindo sobre as medições de concentração no ponto recetor e outra incidindo sobre a origem dos constituintes atmosféricos amostrados. A segunda abordagem é particularmente útil para o estudo do histórico das massas de ar que chegam ao ponto de amostragem e representa uma via importante para a identificação das fontes e para o estudo dos processos de transporte dos poluentes.

Tendo em vista a classificação da informação relativa às características do aerossol amostrado num determinado local, vários métodos têm sido implementados, de entre os quais se destacam: i) a modelação dos dados das medições com recurso aos métodos estatísticos multidimensionais; ii) análise de dados meteorológicos do local de estudo; iii) simulação das trajetórias das massas de ar; e iv) análise de dados obtidos através das observações espaciais.

Para além dos métodos indicados, a identificação das fontes que contribuem para a composição do aerossol de uma determinada região é igualmente feita recorrendo à análise química elementar, análise isotópica e à caracterização mineralógica das amostras. Contudo, importa referir que a análise elementar por si só não possibilita uma adequada diferenciação das fontes visto que, em geral, os elementos químicos não se encontram em uma única fonte. Contudo, tendo em conta a variabilidade nas proporções dos elementos entre diferentes fontes, tornou-se comum usar a razão entre elementos específicos como base de discriminação das fontes, em vez de se usar as concentrações absolutas. Por exemplo, estudos têm demonstrado que a razão entre os elementos constituintes da crosta terrestre pode apresentar variações apreciáveis entre uma região e outra.

Complementarmente ao uso dos dados sobre a caracterização granulométrica e da composição química das amostras do presente estudo, a investigação das fontes será baseada na aplicação dos métodos estatísticos multidimensionais e na simulação das trajetórias reversas das massas de ar. Uma descrição detalhada de cada uma das abordagens é apresentada nas secções que se seguem.

### 3.4.2 Simulação das trajetórias das massas de ar

As amostras de aerossol recolhidas num receptor podem ter um historial que inclui influências de ordem diversa, nomeadamente as influências associadas às fontes de emissão (tipo e distribuição geográfica) e aos processos atmosféricos ocorridos durante o transporte (reações químicas, conversões de fase e deposição de partículas). A utilização de dados relativos à direção e velocidade do vento ou à temperatura e à humidade do ar pode fornecer alguma indicação sobre as influências a que as amostras recolhidas num dado local estiveram sujeitas, mas a efetividade dessas informações é muito limitada tendo em conta o carácter pontual das respetivas medições. Em alternativa ao uso direto desses dados de abrangência espacial também limitada, ou à utilização dos mapas sinóticos, o recurso à modelação numérica revelou ser bastante útil. Deste modo, tornou-se usual o recurso a séries temporais prolongados de dados meteorológicos cujas escalas espaciais também são mais abrangentes. De entre essas bases de dados, destacam-se as do centro nacional (EUA) para a previsão ambiental (NCEP - *National Centers for Environmental Prediction*) e da administração oceânica e atmosférica nacional (NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration*), assim como as bases do centro europeu para a previsão do tempo a médio prazo (ECMWF - *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*).

Uma das aplicações da modelação numérica é a simulação das trajetórias reversas das massas de ar, o que se traduz na possibilidade de obter informações mais detalhadas sobre a circulação atmosférica no ponto de estudo, que incluem o historial das massas de ar durante intervalos de tempo consideráveis. O facto de a simulação poder incorporar dados em escalas temporais muito variadas (de algumas horas a vários dias) as trajetórias reversas representam uma boa ferramenta para a avaliação da influência dos eventos pontuais ou a influência dos processos sinóticos sobre as características do aerossol recolhido num determinado local e num dado intervalo de tempo.

Tendo em vista a avaliação da contribuição das fontes, duas categorias de modelos merecem destaque, as quais se associam às duas abordagens de classificação de dados referidas na secção anterior. Uma das categorias diz respeito aos modelos que se debruçam sobre o transporte das substâncias a partir das fontes de origem - **modelos de dispersão**. A segunda categoria diz respeito aos modelos cuja operação incide sobre as características do aerossol medidas no recetor e sua associação às características específicas das fontes emissoras – **modelos no recetor** (Hopke e Cohen, 2011). Os dois tipos de modelo complementam-se e o uso simultâneo dos mesmos contribui para uma melhor compreensão dos fenómenos da poluição e para a definição de

melhores estratégias de gestão da qualidade do ar. Com efeito, enquanto os modelos de dispersão se revelam úteis para uma classificação inicial dos dados ou para fazer previsões futuras, os modelos no receptor baseados na análise multivariada podem fornecer elementos importantes que possibilitam uma melhor compreensão das características observadas a partir da comparação de vários parâmetros e das correlações espaciais e temporais das respectivas quantidades. Os modelos no receptor permitem ainda a deteção de fontes fugitivas não previstas nos modelos de emissão.

Um exemplo de modelo numérico largamente usado na simulação da dispersão atmosférica é o **HYSPLIT** (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) (Draxler e Hess, 1998) desenvolvido pelo NOAA. Este modelo é um sistema de computação das trajetórias de parcelas simples do ar para a simulação de fluxos complexos e deposição de partículas e gases. A sua versão atualizada inclui algoritmos de advecção e módulos para a simulação das transformações químicas admitindo-se, para este último efeito, que todas as espécies alvo seguem o mesmo percurso. A dispersão das espécies na atmosfera é descrita adotando uma abordagem mista que inclui simultaneamente um sistema de coordenadas fixas (abordagem Euleriana) para a determinação das concentrações e o movimento das espécies (advecção e difusão) conjuntamente com as parcelas de ar (abordagem Lagrangiana). O fundamento teórico de cada uma destas abordagens pode ser consultado em Seinfeld e Pandis (2006).

Com base na abordagem híbrida de cálculo, o HYSPLIT simula a distribuição das partículas segundo três dimensões, o que resulta na representação das trajetórias com base numa série de pontos definidos em termos das coordenadas espaciais x, y e z (latitude, longitude e altitude, respetivamente) e do tempo (t). A operação do modelo baseia-se em dados relativos às variáveis meteorológicas, nomeadamente a velocidade e a direção do vento, a temperatura e a pressão (Draxler e Hess, 1998). Os “inputs” do modelo são, em geral, os dados meteorológicos de arquivo (ex: dados da REANALYSIS) e os dados obtidos através dos modelos de previsão, nomeadamente os dados do GDAS (*Global Data Assimilation System*) e do ECMWF. A manipulação do modelo pode ser feita “on-line”, através da plataforma READY (*Real-time Environmental Applications and Display sYstem*) do NOAA-ARL (Draxler e Rolph, 2013; Rolph, 2013). Alternativamente, os utilizadores podem usar o modelo de forma independente, bastando, para o efeito, instalar o programa informático e introduzir os dados meteorológicos de base para a modelação.

Para além de permitir a simulação das trajetórias das massas de ar, o modelo HYSPLIT fornece ao utilizador a hipótese de agrupar trajetórias múltiplas em **clusters**, o que se traduz na possibilidade de se fazer a classificação dos dados das medições feitas no recetor em função das condições meteorológicas prevalecentes e, conseqüentemente, obter uma perspetiva das potenciais fontes que influenciam as características do aerossol no recetor.

Não obstante as vantagens da sua utilização, a simulação numérica das trajetórias das massas de ar está afetada por limitações de ordem diversa. Por um lado, as medições das condições meteorológicas e os dados de input fornecidos por outros modelos envolvem incertezas importantes. Por outro lado, a simulação das trajetórias baseia-se na interpolação das velocidades para os diferentes pontos correspondentes às diferentes coordenadas espaciais e temporais e não representa os processos de micro-escala (Cape *et al.*, 2000). Uma das formas de diminuir as incertezas e limitações atrás mencionadas consiste no uso de métodos estatísticos para classificação das trajetórias individuais em grupos (clusters) de trajetórias cujas características são semelhantes. Tendo em conta as suas vantagens, a construção de *clusters* de trajetórias tornou-se um procedimento habitual nos estudos de caracterização física e química da atmosfera.

Tendo em vista a avaliação da influência das potenciais zonas de emissão e do transporte atmosférico sobre as características do aerossol na Cidade da Praia, a história das massas de ar que chegam ao local de amostragem foram objeto de análise usando o modelo HYSPLIT (URL 9) para simular as trajetórias reversas correspondentes a cada período de amostragem. A Figura III-6 apresenta as trajetórias reversas das massas de ar predominantes nos períodos de céu limpo e nos períodos marcados por fluxos de poeira provenientes das diferentes regiões do Norte de África. As trajetórias foram programadas para terminarem a uma altura de 500 m acima do nível médio do mar, com uma base temporal de 72 horas e início a cerca de 1h antes do arranque da operação de amostragem.

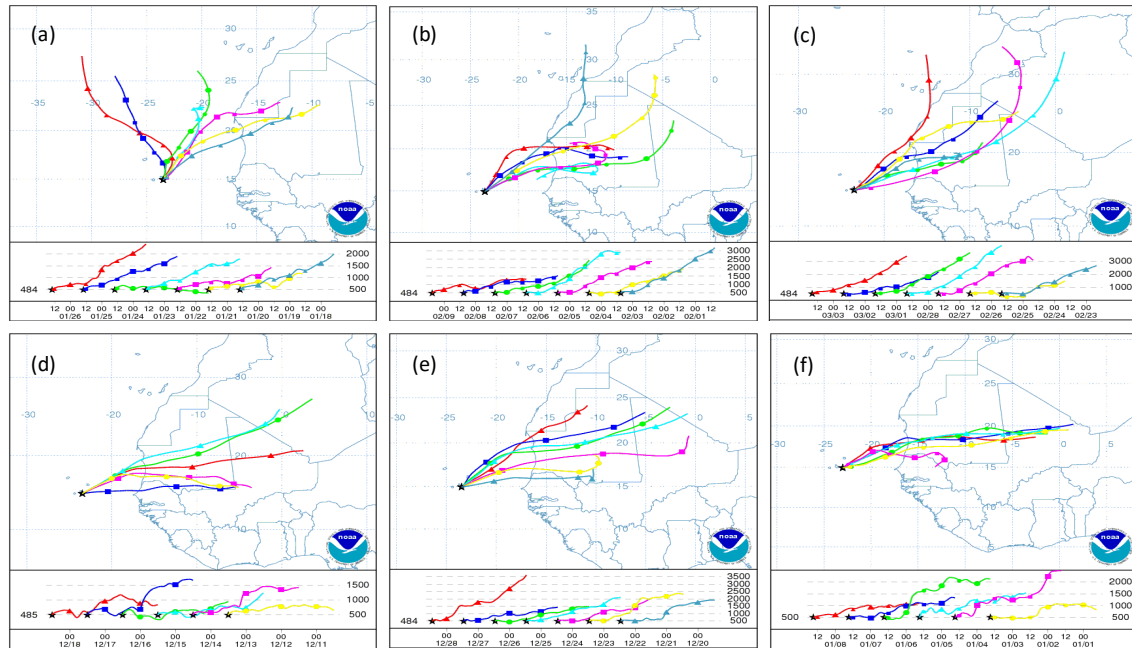


Figura III-6: Trajetórias reversas das massas de ar que chegam à Cidade da Praia durante a campanha CV-Dust.

Legenda: (a) períodos de poeira moderada (trajetórias com origem no continente) e de atmosfera limpa (trajetórias sobre o oceano) – 20 a 26 de janeiro de 2011; (b) a (f) períodos de poeira intensa observados em fevereiro de 2011 e dezembro de 2011 a janeiro de 2012.

Com base na proveniência das massas de ar, as amostras do arquipélago podem ser classificadas em dois grandes grupos: amostras de influência essencialmente marítima, representadas abreviadamente como AIM, e amostras sob influência continental (deserto do Sara), representadas pela abreviatura AIS. Tendo em conta que as características das fontes e os processos de emissão e transporte atmosférico exercem influência sobre a composição química e distribuição por tamanho das partículas do aerossol e considerando os aspetos específicos relativos à região do Sara mencionados nas secções 2.1 (emissão e transporte da poeira) e 2.2 (composição química da poeira), cada grupo de amostras pode ainda ser subdividido em subgrupos correspondentes às trajetórias específicas das massas de ar que fluem para o ponto de amostragem. Assim, as amostras de influência continental podem ainda ser subdivididas em dois subgrupos característicos correspondentes às principais fontes regionais no Norte de África: um subgrupo que corresponde às massas de ar provenientes da margem oceânica do Sara Ocidental e Marrocos (AIS1) e outro subgrupo correspondente às massas de ar provenientes da faixa do Sahel (AIS2), designadamente do centro e sul da Mauritânia, Mali e Argélia. Esquema semelhante de classificação das amostras com base nas trajetórias das massas de ar foi adotado por Chiapello *et al.* (1997) em estudos anteriores na Ilha do Sal e reproduzido na publicação posterior de Caquineau *et al.* (1998).

Com o objetivo de obter dados representativos sobre a influência do transporte da poeira do Sara sobre a Cidade da Praia durante a campanha da amostragem, as trajetórias parciais dos diferentes períodos foram classificadas em clusters. Os detalhes desta operação e dos resultados obtidos encontram-se discriminados na publicação de Gama *et al.* (2015). Os clusters principais e as respectivas distribuições mensais são ilustrados na Figura III-7 e a sua aplicação na interpretação dos resultados do presente estudo será feita no capítulo IV.

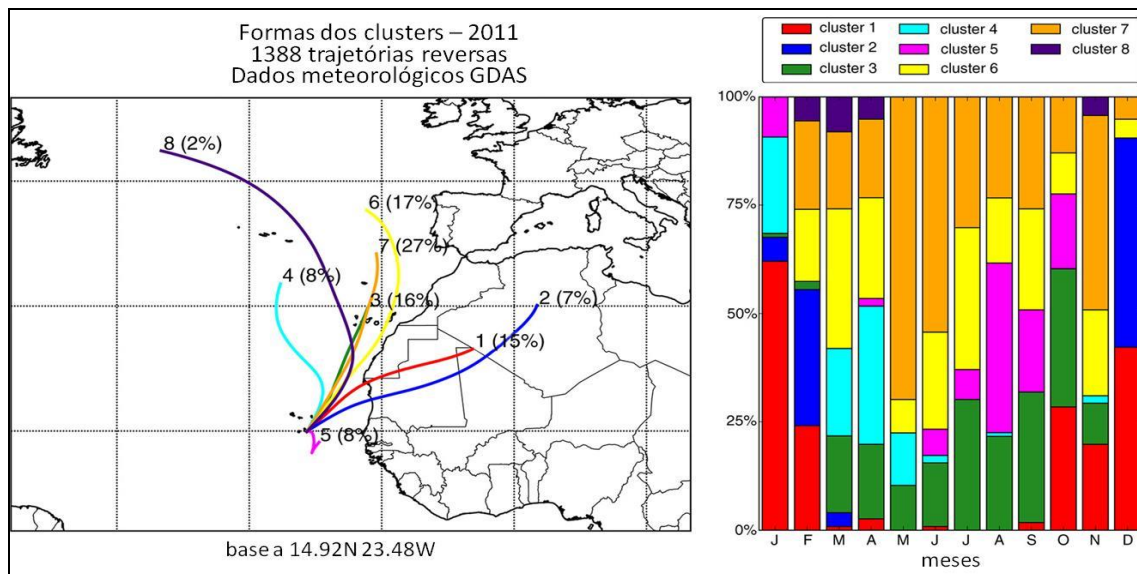


Figura III-7: Clusters correspondentes a médias de 96h das trajetórias reversas das massa de ar que chegam à Cidade da Praia (14.92N, 23.48W) durante o ano 2011 (esquerda) e distribuição média mensal dos clusters (direita) (reproduzido de Gama *et al.*(2015)).

Os pontos de partida das trajetórias foram fixados a 250 m acima do nível do mar; as percentagens entre parênteses refletem os períodos de 6 horas que contribuem para a trajetória média.

### 3.4.3 Análise Multivariada dos Dados

Os modelos no recetor são ferramentas de estudo da poluição atmosférica que se baseiam na medição das características físicas e químicas de gases e partículas num determinado local (recetor) e na abundância relativa de espécies químicas nas fontes emissoras tendo em vista a identificação da presença e a quantificação das contribuições das mesmas fontes para a concentração de substâncias no recetor. O funcionamento destes modelos fundamenta-se no **princípio da conservação da massa** e na análise do balanço de massa (Hopke, 1991) assumindo o pressuposto de que as espécies químicas quantificadas no recetor não sofrem transformações durante o transporte a partir das respetivas fontes. Assim, para uma dada amostra de ar recolhida num suporte, a concentração de cada constituinte corresponde à soma das contribuições individuais das respetivas fontes. Deste modo, o balanço das espécies no recetor baseia-se na seguinte equação:

$$C_{ij} = \sum_i g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

Eq. III-6

onde  $C_{ij}$  é a concentração da espécie  $j$  na amostra  $i$ ,  $g_{ik}$  é a contribuição da fonte  $k$  para a amostra  $i$ ,  $f_{kj}$  é a concentração da espécie  $j$  emitida pela fonte  $k$  e  $e_{ij}$  é a concentração residual da espécie, isto é a parcela não explicada pelo modelo.

Com base na equação de conservação da massa, os modelos no recetor podem ser classificados em duas grandes categorias: uma que se baseia na quantificação das espécies químicas identificadas no recetor e associação das mesmas às características físicas e químicas de fontes específicas (**balanço de massa químico** - BMQ) e outra baseada na **análise multivariada** dos dados relativos aos parâmetros físico-químicos que caracterizam o aerossol recolhido no recetor (Hopke, 1991). Para o primeiro caso, as características particulares de cada fonte são associadas a elementos específicos medidos no recetor e a contribuição individual de uma fonte é estimada com base na resolução de um sistema de equações algébricas (Friedlander, 1973). Por sua vez, a análise multivariada baseia-se na correlação existente entre os parâmetros característicos do aerossol medidos no recetor (ex: concentrações dos elementos) e na transformação dos dados iniciais num conjunto de variáveis que são categorizadas em grupos relativos às fontes contribuidoras, em função da correspondência entre as características de cada grupo e as características das fontes. Deste modo, os parâmetros medidos no recetor constituem as variáveis



de entrada do modelo e a identificação das fontes parte do pressuposto de que a variabilidade relativa dos dados no recetor é uma consequência das variações na contribuição das mesmas fontes.

Tendo em conta que o BMQ requer o conhecimento prévio sobre a composição das fontes, os inventários de emissão representam uma base fundamental para a aplicação do modelo. A necessidade de caracterização prévia da fonte representa um fator limitativo dos modelos baseados no balanço de massa visto que na maior parte dos casos as fontes não são passíveis de descrição completa, o que encerra muitas incertezas e impõe grandes limitações na avaliação da importância relativa que cada fonte tem para a massa do aerossol medido no recetor.

Comparativamente ao BMQ, os métodos multivariados apresentam a vantagem de não necessitarem do conhecimento prévio das fontes. Por outro lado, o facto de se basearem na modelação estatística de dados, os métodos multivariados não se aplicam a um número reduzido de medições (Hopke e Cohen, 2011). Por isso, torna-se importante obter dados relativos a medições prolongadas e para um número significativo de espécies.

Os modelos no recetor constituem uma ferramenta valiosa e largamente usada no domínio das ciências ambientais, nomeadamente na monitorização da poluição atmosférica. Este facto deve-se em grande medida à vantagem de a informação de base ser obtida no ponto de impacto (isto é, no próprio recetor), o que confere aos modelos uma função de diagnóstico na medida em que permitem identificar as causas potenciais dos impactos no recetor, isto é, fornecem uma perspectiva sobre as possíveis fontes que definem as características do aerossol no recetor. Por outro lado, apresentam a particularidade de permitir não só uma estimativa do número e contribuição das fontes (tanto em termos qualitativos como em termos quantitativos) mas também de proporcionar ao investigador uma perspectiva das tendências e correlações entre os diferentes constituintes do aerossol. Esta possibilidade pode permitir a avaliação de alguns processos chave para a compreensão do ciclo de vida dos poluentes atmosféricos, nomeadamente as reações químicas e os processos multifásicos envolvendo os gases e o material particulado. Não obstante os modelos no recetor permitirem explicar satisfatoriamente as contribuições das fontes, os mesmos não fornecem base suficiente para a previsão das suas contribuições (Watson *et al.*, 2002).

De entre os métodos de análise fatorial destacam-se a Análise por Componente Principal (ACP), a Regressão Multi-Linear (RML) e a Fatorização de Matrizes Positivas (FMP), as quais foram objeto

de aplicação no presente estudo e são descritas resumidamente nas alíneas que se seguem. Uma descrição dos diferentes métodos fatoriais pode ser consultada nos trabalhos de Paatero e Tapper (1994), Paatero (1997), Hopke e Cohen (2011) e no documento de revisão bibliográfica de Watson *et al.* (2002).

#### a) Análise por Componentes Principais (ACP)

A ACP é um método estatístico usado para analisar as relações entre um grande número de variáveis e explicar essas variáveis em termos das dimensões comuns, usualmente denominadas por fatores. No estudo do aerossol atmosférico, a aplicação do método traduz-se na utilização de dados relativos à concentração das espécies químicas presentes nas amostras e no agrupamento das espécies em função da covariância das respectivas concentrações. Deste modo, as características de cada grupo de variáveis são associadas a uma fonte específica cujas características são conhecidas.

O método ACP consiste na transformação de um conjunto de variáveis observadas no recetor baseando-se na covariância das suas quantidades de modo a obter um conjunto de novas variáveis linearmente independentes a que se chamam **componentes principais**. A operação envolve cálculos com matrizes, em que os dados sobre as variáveis (ex: concentração das espécies químicas) e os casos (ex: as amostras estudadas) definem um espaço vetorial cuja transformação resulta um novo espaço onde as variáveis aparecem classificadas em categorias. Este novo espaço corresponde a uma matriz das correlações entre as variáveis para a qual o modelo calcula os vetores próprios e os valores próprios. Cada vetor próprio representa um fator (i. é, componente) e o respetivo valor próprio representa a variância correspondente. Cada fator representa um grupo de variáveis e as respetivas contribuições. Desta forma, cumpre-se o objetivo principal da ACP que é de condensar a informação contida no conjunto das variáveis originais num número menor de variáveis (fatores) com perda mínima de informação (Hair *et al.*, 1998). Em geral, a matriz inicial é formada pelas concentrações normalizadas das espécies medidas no recetor. A normalização visa sobretudo a redução das diferenças nas escalas de valores das concentrações, embora possa ampliar os erros analíticos. A concentração normalizada é dada por

$$Z = \frac{C_{ij} - \bar{C}_i}{\sigma_i}$$

Eq. III-7

onde  $\overline{C}_i$  e  $\sigma_i$  representam a concentração média e o desvio padrão da espécie  $i$  no conjunto das amostras.

Retomando a equação III.6 e fazendo a sua adaptação ao cálculo fatorial, obtém-se uma nova expressão da concentração  $Z$ , como segue:

$$Z_{ij} = \sum_{k=1}^p \alpha_{ik} \cdot F_{kj} + z_{ij} U_j \quad \text{Eq. III-8}$$

onde  $\alpha_{ik}$  e  $z_{ij}$  representam os coeficientes de ponderação (*fator loadings*) da variável  $i$  nos fatores  $F_k$  e  $U_j$ , respectivamente. A parcela  $z_{ij} U_j$  da equação III.8 representa a fração remanescente da espécie  $i$  cuja variância não é explicada pelos fatores  $F_k$  identificados pela ACP. Os coeficientes de ponderação exprimem a correlação entre as variáveis originais e os fatores, e os respectivos quadrados representam a percentagem da variância da variável original que é explicada pelo fator em referência (Hair *et al.*, 1998). A relação entre os coeficientes de ponderação e os fatores é expressa nas seguintes equações, sendo a equação III.11 uma expressão equivalente da III.7:

$$\alpha_{ik} = a_{ik} \frac{\sigma_{sk}}{\sigma_{ci}} \quad \text{Eq. III-9}$$

$$\sigma_{sk} = \sqrt{S_k^2 - \overline{S}_k^2} \quad \text{Eq. III-10}$$

$$F_{kj} = \frac{S_{kj} - \overline{S}_{kj}}{\sigma_{kj}} \quad \text{Eq. III-11}$$

onde  $a_{ik}$  é a fração do constituinte  $i$  na massa do aerossol proveniente da fonte  $k$ ;  $\sigma_{sk}$  e  $\sigma_{ci}$  representam os desvios padrão relativos à contribuição da fonte  $k$  e às concentrações originais do constituinte  $i$ , respectivamente. Com base nas equações atrás referidas, pode-se observar que quanto mais próximo da unidade for o peso de uma variável, mais forte é a associação desta com o fator em referência, enquanto um peso próximo de zero indica que a variável pouco contribui para a formação do fator.

Não obstante o método ACP ter tendência em produzir igual número de componentes quanto o número de variáveis iniciais, a vantagem da sua aplicação resulta do facto de apenas um número restrito de componentes ter peso relevante para explicar a variância dos dados e, consequentemente, poderem ser considerados como **componentes principais**. Por conseguinte, o uso da ACP traduz-se numa hierarquização dos fatores de variabilidade dos dados de modo a que o primeiro fator (i.é, o primeiro componente principal) explique por si só a maior variância possível (i.é, seja responsável pelo máximo de variabilidade dos dados) e cada fator seguinte explique, por sua vez, a máxima variância e cumpra o requisito de ser não-correlacionado com os fatores antecedentes.

Para a obtenção de um padrão mais explícito do peso relativo a cada fator com referência a cada variável, ou seja, evidenciar os fatores marcados por altos “*loadings*” para algumas variáveis e por baixos “*loadings*” para as restantes, é comum fazer-se uma rotação da matriz. Para este efeito, diferentes abordagens são referidas na literatura [ex: (Browne, 2001; Clarkson e Jennrich, 1988)] sendo a mais usual a rotação ortogonal pelo método **Varimax**, um método inicialmente proposto por Kaiser em 1958 (Kaiser, 1958) e cujo algoritmo se encontra incorporado em programas estatísticos tais como o SPSS e o STATISTICA. A aplicação do *Varimax* leva a que para cada componente principal existam apenas algumas variáveis cujos pesos são significativos e todas as outras tenham pesos próximos de zero. Na prática, embora a percentagem da variância total explicada pelos componentes principais seja a mesma antes e depois da rotação, esta operação resulta numa redistribuição da variância pelos diferentes componentes.

Embora aplicação da ACP resulte numa simplificação da estrutura de dados recolhidos no recetor e proporcione uma perspetiva em termos de grupos (isto é, as fontes), nem todas as soluções fornecidas pelo modelo são fisicamente observáveis na medida em que muitos dos elementos da matriz dos fatores são negativos. Esta limitação é ultrapassada com a aplicação de outros métodos, tais como a FMP.

### **b) Regressão Multi-Linear**

A regressão multilinear (RML) é um método de análise estatística usado para analisar as relações entre uma variável dependente e uma série de variáveis independentes, também designadas por variáveis explicativas (Hair *et al.*, 1998). O objetivo do método é de usar as variáveis

independentes cujos valores são conhecidos para prever o valor da variável dependente, tendo como base a seguinte formulação:

$$Y = X_1 + X_2 + \dots + X_k \quad \text{Eq. III-12}$$

em que  $Y$  é a variável dependente e  $X_i$  as variáveis independentes ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Deste modo, com base nos dados sobre os fatores relativos às fontes, torna-se possível determinar a concentração total do aerossol numa determinada amostra a partir de uma forma desenvolvida da equação III.12 e análoga à equação III.6, conforme segue:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_n X_n \quad \text{Eq. III-13}$$

onde o coeficiente  $b$  representa o peso correspondente a cada fonte  $k$ , sendo  $b_0$  o peso residual, ou seja, a concentração da amostra que não é representada pelas fontes indentificadas. Considerando a função de regressão como uma superfície de resposta, o coeficiente  $b_0$  representa o ponto de interseção nessa superfície (Thurston e Spengler, 1985). Com base nos coeficientes  $b_k$  e nos valores médios das variáveis independentes ( $\bar{X}_k$ ), obtém-se a fração correspondente a cada fonte na amostra dividindo o produto  $b_k \bar{X}_k$  pelo valor médio da variável dependente ( $\bar{Y}$ ).

A aplicação da RML pode basear-se nos fatores resultantes da ACP ou na ponderação direta de constituintes do aerossol que podem ser relacionados individualmente com uma única fonte (ex: solo e sal marinho) ou com uma categoria de fontes (ex: queima de combustíveis fósseis), ou seja cada fonte contribuinte para a massa do aerossol na amostra é associada a um elemento específico que é usado como traçador. Por exemplo, Almeida *et al.* (2006) determinaram a contribuição das fontes para a massa do aerossol utilizando as concentrações de PM<sub>2.5</sub> e de PM(2.5-10) como variáveis dependentes e os fatores produzidos pela ACP como variáveis independentes. Por seu turno, Thurston *et al.* (2011) usaram a análise fatorial em duas etapas para identificar e quantificar a origem dos principais constituintes das partículas PM<sub>2.5</sub> em mais de 200 sítios nos Estados Unidos da América, tendo adotado elementos específicos como traçadores das fontes: indústria metalúrgica (Pb, Zn) e do aço (Fe, Mn); solo (Ca, Si); tráfego rodoviário (EC, NO<sub>2</sub>); combustão do carvão (As, Se); combustão do petróleo (V, Ni); partículas de sal (Na, Cl) e queima da biomassa (K).

### c) Fatorização de Matrizes Positivas (FMP)

FMP é um método de análise fatorial desenvolvido nos anos 90 por Paatero e Tapper (Paatero e Tapper, 1994; Paatero, 1997) com o objetivo de ultrapassar as limitações dos métodos anteriormente usados para a modelação no recetor. O método baseia-se numa matriz dos dados observados ( $X$ ) e numa matriz  $\sigma$  dos desvios padrão relativos aos elementos da primeira matriz cujos elementos são determinados com base na seguinte equação:

$$X = GF + E \quad \text{Eq. III-14}$$

onde  $G$  é uma matriz  $n \times p$  que representa os “scores”,  $F$  é a matriz  $p \times m$  relativa aos “loadings” e  $E$  é a matriz residual correspondente à parcela da variância dos dados não explicada pelos fatores incluídos na primeira parcela da soma - as letras  $n$ ,  $m$  e  $p$  representam o número de amostras, o número de espécies e o número de fatores, respetivamente.

A aplicação da FMP baseia-se fundamentalmente na utilização dos mínimos quadrados e na imposição de todos os elementos  $X_{ij}$  serem não-negativos. Disto resulta que, para um dado conjunto de dados, as matrizes  $F$  e  $G$  sejam positivas, enquanto a matriz residual procura representar uma estimativa de  $X_{ij}$  que tende para o seu valor mínimo possível. Desta forma, a FMP traduz-se num melhor ajuste dos dados observados no recetor desde que esses dados cumpram os seguintes requisitos: as incertezas distribuem-se aleatoriamente e essa distribuição deve ser normal e independente. Outro requisito fundamental, que é comum à ACP, é de que as variáveis apresentem uma relação linear entre si.

Uma característica fundamental da FMP refere-se ao esquema de rotação dos fatores, uma operação que faz parte do processo de ajustamento dos dados e que, portanto, não é aplicada apenas depois da extração dos fatores, como acontece na ACP. Deste modo, a introdução da não-negatividade e o condicionamento dos valores mínimos de  $G$  e  $F$  para zero reduz os graus de liberdade da rotação e, conseqüentemente, reduz a ambiguidade das soluções fornecidas pela ACP. Em consequência, o uso da FMP evita a possibilidade de aparecerem soluções contendo contribuintes negativos, facto que representa uma vantagem relativamente à ACP na medida em que evita perdas de informação ocasionadas por soluções sem significado físico (i.é, a composição/contribuição de uma fonte não pode ser negativa). Por outro lado, com o ajuste das

incertezas para os dados de concentração em falta ou abaixo do limite de detecção, o método permite o uso máximo dos dados sobre as espécies que caracterizam o aerossol num determinado ponto recetor. Para a estimativa dos dados de concentração ou da incerteza em falta ou abaixo do limite de detecção é comum usar-se o método adotado por Polissar *et al.* (1998) e que se traduz na aplicação dos seguintes grupos de equações:

**i) cálculo das concentrações**

$$x_{ij}^k = v_{ij}^k \quad (\text{para valores medidos}) \quad \text{Eq. III-15}$$

$$x_{ij}^k = \frac{d_{ij}^k}{2} \quad (\text{para valores abaixo do limite de detecção}) \quad \text{Eq. III-16}$$

$$x_{ij}^k = \tilde{v}_{ij}^k \quad (\text{para valores em falta}) \quad \text{Eq. III-17}$$

**ii) cálculo das incertezas**

$$\sigma_{ij}^k = u_{ij}^k + \frac{d_{ij}^k}{3} \quad (\text{para valores medidos}) \quad \text{Eq. III-18}$$

$$\sigma_{ij}^k = \frac{d_{ij}^k}{2} + \frac{d_{ij}^k}{3} \quad (\text{para valores abaixo do limite de detecção}) \quad \text{Eq. III-19}$$

$$\sigma_{ij}^k = 4\tilde{v}_{ij}^k \quad (\text{para valores em falta}) \quad \text{Eq. III-20}$$

onde  $v_{ij}^k$ ,  $u_{ij}^k$  e  $d_{ij}^k$  são a concentração medida, a incerteza analítica e o limite de detecção analítica para uma amostra  $i$  da espécie  $j$  originária de uma fonte  $k$ ;  $\bar{d}_{ij}^k$  é a média aritmética dos valores de limite de detecção da espécie  $j$ ;  $\tilde{v}_{ij}^k$  é a média geométrica das concentrações medidas para a espécie  $j$ .

Tendo em vista a garantia da qualidade da representação do recetor, os dados de entrada para o modelo são objeto de avaliação prévia. Assim, para além da observação dos dados estatísticos sobre a distribuição das concentrações e das incertezas relativos a cada espécie, o programa de modelação utiliza a correlação entre as concentrações e as incertezas de cada espécie para determinar em que medida a variabilidade nas medições é real ou se deve ao ruído dos dados. A

qualidade do modelo pode ainda ser avaliada a partir dos histogramas de distribuição dos valores residuais das variáveis, os quais são produzidos a partir dos respetivos desvios padrão. Neste sentido, quanto mais próxima da distribuição normal for a distribuição dos valores residuais de uma espécie, maior é a eficácia do modelo na representação dessa mesma espécie. Os procedimentos para a classificação das variáveis de entrada do modelo são descritos no manual do utilizador (URL 10).

Após a sua introdução e com o desenvolvimento dos sistemas informáticos, a FMP tornou-se uma ferramenta muito popular na modelação da poluição atmosférica, sendo atualmente um dos suportes adotados pela EPA na modelação e controlo da qualidade do ar.



### 3.4.4 Balanço de massa dos filtros amostrados

O balanço das espécies químicas presentes nas amostras consiste na ponderação das respectivas quantidades medidas no recetor e das respectivas abundâncias nas fontes de origem. A formulação matemática correspondente é análoga à equação III.6, mas a composição química das fontes deve ser previamente conhecida e os respetivos dados constituem inputs juntamente com os dados das concentrações medidas no recetor.

Para além de possibilitar a avaliação da contribuição das fontes para o aerossol no ponto da amostragem, o uso do balanço de massa permite ainda quantificar, por via indireta, a parcela do aerossol cuja composição não foi objeto de identificação. Assim, com base no *princípio de conservação da massa*, é expetável que a soma das concentrações dos constituintes identificados em cada amostra seja igual ou inferior à concentração total do aerossol na amostra. Por isso, salvaguardando os erros associados aos métodos de medição, se a soma das concentrações dos constituintes identificados for inferior à concentração total do aerossol, pode-se concluir que existem espécies não identificadas. A quantificação por via indireta baseia-se nas relações quantitativas entre as espécies numa fonte específica. Por exemplo, é comum usar-se este método para quantificar o sulfato não marinho com base na proporção entre o ião sulfato e os iões sódio ou magnésio no sal marinho ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0,25$ , razão expressa em termos de massa dos constituintes). Refira-se que a quantificação do sulfato não marinho é de crucial importância para a estimativa do aerossol secundário tendo em conta a sua formação essencialmente por via de reações heterogéneas na atmosfera, estando muitas vezes associado ao ião amónio (Alastuey *et al.*, 2004).

Tendo em conta a importância dos componentes minerais para o aerossol da região do estudo, torna-se imprescindível a inclusão dos óxidos e outros sais minerais nos cálculos do balanço de massa, sendo a ponderação usualmente feita com base em fatores de conversão relativos a cada um dos elementos indicadores, conforme é ilustrado na Tabela III.3.

Tabela III-3: Ponderação de alguns compostos para o balanço de massa.

Elemento	Principais compostos	Fator de conversão
Si	SiO <sub>2</sub>	2,14 <sup>a</sup>
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9 <sup>a,b</sup>
Ca*	CaO	1,4 <sup>a</sup>
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43 <sup>a,b</sup>
Mg*	MgO	1,66
Na*	Na <sub>2</sub> O	1,35
Ti	TiO <sub>2</sub>	1,67 <sup>a,b</sup>
K*	K <sub>2</sub> O	1,2 <sup>a,b</sup>
Sc	- -	1,71 <sup>a</sup>
Mn	MnO	1,39 <sup>a</sup>
Co	- -	1,41 <sup>a</sup>
Sm	- -	1,16 <sup>a</sup>
Ba	BaO	1,12 <sup>b</sup>
Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,33 <sup>b</sup>
V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,78 <sup>b</sup>
Zn	ZnO	1,24 <sup>b</sup>

\*- referente às frações minerais; a- Almeida *et al.* (2006); b- Kleeman *et al.* (2000)

Um outro grupo importante de constituintes diz respeito à matéria orgânica, a qual é estimada com base no fator de conversão relativo ao OC medido nas amostras. Na literatura, são propostos diversos valores de conversão sendo maioritariamente no intervalo entre 1 e 2 (Seinfeld e Pandis 2006; Turpin e Lim 2001; Russell 2003), sendo o valor 1,6 usualmente adotado para aerossóis com forte contribuição de componentes secundários (Almeida *et al.*, 2006; Remoundaki *et al.*, 2013), os quais se presume terem composição de matéria orgânica semelhante ao aerossol do presente estudo.

Não obstante a contribuição da água para a massa do aerossol amostrado ser frequentemente negligenciada nos cálculos do balanço mássico, vários estudos têm apontado para a existência de frações significativas do componente aquoso no aerossol, com concentrações que podem ultrapassar os 30 %. Resultados da modelação obtidos por Tsyro, S.G. (2005) apontam para níveis de conteúdo aquoso em aerossóis da região da Europa que variam entre 20 a 35 % da média anual de PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>, dependendo da composição das partículas. Por sua vez, resultados de balanço mássico obtidos com amostras segregadas por tamanho recolhidas entre 14 de maio e 14 de junho de 2007 no Observatório Atmosférico de Cabo Verde (CVAO), na ilha de S. Vicente, Muller *et al.* (2010) estimam que o conteúdo da água representa entre 5 % da massa das

partículas ultrafinas e 47 % para as partículas grosseiras, sendo estas de origem essencialmente marinha. Os mesmos autores estimam que o teor da água em amostras PM10 varia entre 27 % e 48 %.

Com excepção dos iões nitrato e amónio, cuja formação pode ser associada essencialmente às reações atmosféricas, cada um dos restantes iões solúveis é distribuído em duas frações, uma relativa ao sal marinho (anotada por *sm*) e outra associada a outras fontes (notada *nm* – não marinho). Para os cálculos convenientes, o ião sódio foi adotado como espécie de referência e as respectivas concentrações foram subdivididas numa componente marinha e outra associada ao solo, sendo esta deduzida através do gráfico de correlação com o silício (Figura III-8). Para este efeito, foram considerados os pontos do gráfico que definem o limite superior de correlação, os quais dizem respeito a amostras de influência continental, donde resulta um coeficiente  $\text{Si}/\text{Na}^+$  de 14,8, que é próximo de valores de  $\text{Si}/\text{Na}$  calculados com base na composição média da crosta terrestre indicada na literatura, tais como 9,8 (Mason e Moore, 1982) e 13,7 (Wedepohl 1994; Rudnick e Gao 2003). Adotando a fração não marinha do  $\text{Na}^+$  e a parcela insolúvel do mesmo elemento como sendo ambas de origem exclusivamente mineral, obtém-se uma razão  $\text{Si}/\text{Na}_{\text{min}}$  à volta de 8,3, o que atesta a consistência do procedimento adotado no presente estudo.

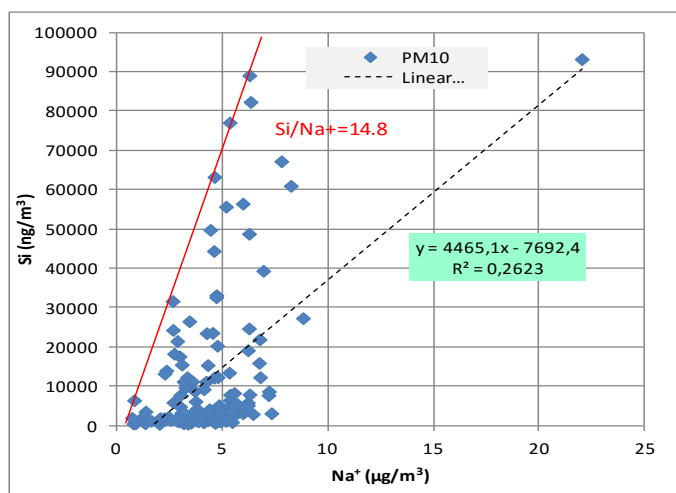


Figura III-8: Correlação entre a concentração do silício e a concentração do sódio para o conjunto das amostras PM10.

Com base em ajustes na reta que une os pontos seleccionados no gráfico da Figura III-8 foi adotado o valor 14,8 para a razão  $\text{Si}/\text{Na}^+$ , o qual serve de base para a dedução da fração mineral do  $\text{Na}^+$  em cada amostra a partir da concentração do Si. Assim, a fração do  $\text{Na}^+$  correspondente à

contribuição do sal marinho é obtida pela diferença entre a concentração total na amostra e a fração mineral ( $\text{Na}^+_{\text{solo}}$ ), como segue:

$$\text{Na}^+_{sm} = \text{Na}^+_{total} - \text{Na}^+_{solo} \quad \text{Eq. III-21}$$

A opção pelo ião sódio tem a ver com o facto de, comparativamente aos outros iões, a sua concentração nas amostras ser em proporções não correspondentes às proporções no sal marinho, evidenciando duas tendências distintas para dois grupos diferentes dos restantes iões: excesso em relação aos iões cloreto e magnésio e défice em relação aos iões potássio, cálcio e sulfato (Tabela III-4). Relativamente ao ião cloreto, a diferença na sua proporção face ao sódio entre as amostras recolhidas e o sal marinho justifica-se sobretudo pela perda do anião devido à volatilização da espécie por via das reações atmosféricas envolvendo o NaCl e compostos acídicos como o  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{SO}_2$ . Por sua vez, o défice do sódio em relação ao sulfato justifica-se pela contribuição adicional nas amostras resultante da formação do sulfato não marinho através das reações atmosféricas envolvendo compostos de enxofre e da existência de quantidades possivelmente importantes de sulfatos na poeira emitida do solo.

Tabela III-4: Razão média  $\text{Na}^+$ /ião nas amostras CV-Dust e no sal marinho, com as quantidades de cada ião expressas em termos de *massa equivalente*.

	$\text{Na}^+$ /ião (sal marinho*)	$\text{Na}^+$ /ião (CV-Dust)
Cl <sup>-</sup>	0,86	1,17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8,31	4,30
K <sup>+</sup>	46,87	31,66
Mg <sup>2+</sup>	4,39	5,41
Ca <sup>2+</sup>	22,53	3,15

\* Razão calculada a partir da composição do sal marinho apresentada por Millero *et al.* (2008).

Partindo do pressuposto de que as fontes principais dos iões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  são o sal marinho e o solo, isto é, a contribuição de outras fontes potenciais (especialmente as antropogénicas) são negligenciáveis, as diferenças na proporção do  $\text{Na}^+$  entre as amostras e o sal marinho podem ser atribuídas à diferença na abundância relativa desses elementos no solo,

embora a influência de fatores como a distribuição granulométrica e a solubilidade sejam importantes para a mobilização transporte e deposição dos elementos.

Com base na fração marinha do ião sódio, a fração marinha dos restantes iões é obtida com base na seguinte equação:

$$X_{sm} = Na^{+}_{sm} \times \left( \frac{X}{Na^{+}} \right)_{ref} \quad \text{Eq. III-22}$$

onde  $X_{sm}$  representa a concentração do ião correspondente à contribuição do sal marinho,  $Na_{sm}$  é a componente marinha do sódio calculada pela equação III.21 e  $X/Na^{+}$  é a razão entre o ião  $X$  e o  $Na^{+}$  no sal marinho. No presente estudo, a resolução desta equação é feita com base na composição da água do mar estabelecida por Millero *et al.* (2008) e a massa do sal marinho em cada amostra é obtida pelo somatório das frações marinhas dos iões constituintes, conforme a seguinte equação:

$$[\text{sal marinho}] = [\text{Cl}^{-}] + [\text{SO}_4^{2-}_{sm}] + [\text{Na}^{+}_{sm}] + [\text{K}^{+}_{sm}] + [\text{Mg}^{2+}_{sm}] + [\text{Ca}^{2+}_{sm}] \quad \text{Eq. III-23}$$

Na literatura, é usual a massa do sal marinho nas amostras de aerossol ser determinada com base na razão sal/ião, considerando a proporção do ião de referência no sal marinho. Com base nesta opção obtém-se a razão  $\text{sal}/\text{Na}^{+}_{sm} = 3,27$ , o que, adotando o valor da concentração de  $\text{Na}^{+}_{sm}$  calculado com base na equação III.21, resulta uma concentração média do sal marinho nas amostras do presente estudo que é cerca de 15 % superior à média obtida através da equação III.23. Esta diferença pode ser explicada com o facto de a segunda opção não levar em conta as possíveis perdas de um ou mais dos outros iões do sal marinho, como é o caso do cloreto, nem os possíveis enriquecimentos do sódio solúvel em relação aos restantes iões, devido à incorporação de componentes minerais. Pelas razões expostas, a quantificação do sal marinho no presente estudo foi feita com base na equação III.23.

Tendo em vista o balanço mássico das amostras com base na ponderação das fontes contribuidoras para a concentração total dos constituintes analisados, as concentrações dos elementos Na, K, Mg, Ca, Cl e S determinadas pela técnica nuclear são consideradas como a soma da parcela solúvel (determinada pela cromatografia iónica) e da parcela insolúvel. Excetuando o enxofre, toda a componente insolúvel dos elementos citados é considerada como sendo proveniente do solo. Na secção 4.2.1 serão discutidos os dados relativos à fração dos iões solúveis

de origem marinha e à fração de origem mineral, assim como a concentração da componente insolúvel dos respetivos elementos.

- **Balanço Iónico**

Para além de respeitar o princípio de conservação da massa, o balanço material das amostras deve traduzir-se igualmente na eletroneutralidade das mesmas, o que significa que deve haver um equilíbrio entre as cargas negativas e positivas das espécies iónicas presentes numa solução dos componentes solúveis. Assim, para cada amostra o balanço iónico é obtido por comparação entre a soma das concentrações dos catiões e a soma das concentrações dos aniões, com as concentrações expressas em termos de *equivalente molar*.

Tendo em conta a impossibilidade de identificar e quantificar todas as espécies iónicas, o balanço iónico das amostras restringe-se aos iões maioritários.

- **Fatores de enriquecimento**

Tendo em conta que espécies presentes no aerossol podem ter origem diversa da sua fonte principal e, do ponto de vista químico, apresentam estabilidades diferentes face aos processos de degradação, as amostras podem evidenciar alterações nas proporções entre os elementos associados a uma mesma fonte. Por exemplo, a emissão de metais vestigiais pela queima de combustíveis pode levar a que uma determinada amostra de aerossol apresente concentrações desses metais em níveis superiores à proporção existente no solo, tomando outros elementos da crosta como referência. Por seu turno, em função da estabilidade dos compostos minerais face aos processos de degradação química, a proporção entre os elementos da crosta sofre alterações devido à diminuição da concentração de uns elementos em relação a outros, consoante as respetivas distribuições nas formas minerais mais suscetíveis ou menos suscetíveis a tais processos.

Os fatores de enriquecimento (FE) são indicadores úteis para identificar as potenciais fontes contribuidoras para a concentração de uma determinada espécie química no aerossol amostrado. O cálculo baseia-se na utilização de uma espécie de referência (R) que só tem origem na fonte em

consideração, com a qual são comparadas as demais espécies (X) associadas à mesma fonte, de acordo com a seguinte equação:

$$FE_x = \frac{([X]/[R])_{amostra}}{([X]/[R])_{fonte}} \quad \text{Eq. III-24}$$

Para os cálculos de FE, é normalmente assumido que a fração do aerossol associada a uma determinada fonte apresenta a mesma composição que esta. Assim, para o caso da componente mineral do aerossol admite-se que a mesma apresenta a mesma composição que o solo. Esta hipótese tem-se revelado apropriada sobretudo para partículas da gama inferior a 10-20 µm (Eltayeb *et al.*, 1993; Schutz e Rahn, 1982), o que justifica o recurso sistemático aos dados da composição do solo ou da composição média da crosta terrestre para a avaliação dos processos de enriquecimento de uns elementos minerais em relação a outros.

A escolha do elemento de referência é essencialmente empírica e baseia-se frequentemente na ponderação de algumas características que distinguem o elemento dos restantes, destacando-se, nomeadamente, a abundância relativa e a pertença exclusiva (ou quase) à fonte de referência, a resistência às transformações durante o transporte a partir da fonte até ao ponto de recolha, a qualidade dos dados da análise laboratorial, etc. As transformações químicas durante o transporte têm relevância sobretudo para os elementos voláteis, visto que os elementos não voláteis têm tendência de sofrer apenas modificações na associação molecular, a não ser que da transformação resultem formas químicas mais (ou menos) suscetíveis aos mecanismos de deposição. Por exemplo, verifica-se que a adsorção de espécies hidrofílicas à superfície da poeira pode induzir a um aumento da taxa de deposição dos constituintes minerais devido à modificação das propriedades higroscópicas e consequente envolvimento das partículas nos processos de condensação/deposição húmida, para além das alterações na distribuição por tamanho dos elementos (Fan *et al.*, 2004; Masmoudi *et al.*, 2002; Schladitz *et al.*, 2011).

Para o aerossol mineral, vários elementos têm sido adotados como referência para cálculos de FE, incluindo elementos maioritários como Fe, Al, Si e Ti e elementos vestigiais como o Sc, La, etc. Para o presente estudo os valores de FE foram calculados com base nos dados sobre a composição do solo da região do Sara Ocidental publicados por Moreno *et al.* (2006), considerando os valores médios dos três locais indicados na referida publicação.

### 3.4.5 Medições do contador ótico de partículas

As concentrações mássicas do aerossol correspondentes às medições do GRIMM são obtidas pela conversão do número de partículas registadas em cada uma das 31 frações, usando a seguinte equação:

$$C_i = N_i \times \rho \times \frac{\pi}{6} \times \overline{D_{pi}}^3 \quad \text{Eq. III-25}$$

em que  $C_i$ ,  $N_i$  e  $\overline{D_{pi}}$  são a concentração, o número de partículas e o diâmetro médio<sup>8</sup> correspondentes a cada fração, respetivamente;  $\rho$  é a densidade característica do material amostrado.

Tendo em conta que o aerossol da região se caracteriza pela predominância da poeira mineral e do sal marinho (Almeida-Silva et al., 2013; Muller et al., 2010), a densidade do material das amostras foi fixada em 2,5 g/cm<sup>3</sup>. Este valor foi fixado com base nos estudos sobre partículas da poeira mineral em aerossóis atmosféricos amostrados em Cabo Verde (Haywood *et al.*, 2001) e em Marrocos (Kaaden *et al.*, 2009), os quais revelaram valores de densidade entre 2,4 e 2,7 g/cm<sup>3</sup>, enquanto a densidade do cloreto de sódio é estimada em 2,16 g/cm<sup>3</sup> (Schladitz *et al.*, 2011).

Comparando os dados preliminares da concentração mássica de PM<sub>10</sub> obtidos a partir da equação III-25 com as concentrações mássicas obtidas pelo método gravimétrico, verifica-se uma boa correlação entre os dois métodos ( $R^2 = 0,96$ ), mas o método ótico apresenta um défice de cerca de 40 % em relação ao método gravimétrico (Pio *et al.*, 2014). Para além da diferença evidente entre o tamanho mínimo das partículas que são retidas pelos filtros usados nos amostradores (ver os diâmetros dos poros apresentados na

Tabela III-1) e o diâmetro de corte mínimo de recolha do aerossol pelo GRIMM ( $D_p = 0,25 \mu\text{m}$ ), outros fatores podem ter contribuído para as discrepâncias observadas nas concentrações obtidas pelos dois métodos, nomeadamente os seguintes:

- i) a calibração dos contadores óticos de partículas é geralmente feita usando sistemas monodispersos cujas partículas (geralmente de latex) são transparentes, têm composição bem definida e tamanhos padronizados (usualmente entre 0,01  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ ), o que pode

---

<sup>8</sup> Calculado em termos de média geométrica entre os diâmetros limites do *bin* em estudo.



levar a que os instrumentos não reproduzam corretamente o comportamento ótico das partículas do aerossol atmosférico, sendo este um sistema polidisperso e muito complexo (mistura da poeira mineral, sal marinho, etc.), tanto em termos de composição química como em termos da distribuição por tamanho e das interações – as diferenças apontadas entre as partículas de latex e as partículas do aerossol da região de estudo levam a que os índices de refração sejam muito diferentes entre os dois sistemas de partículas.

- ii) o mecanismo de funcionamento dos contadores óticos não está isento da possibilidade de duas ou mais partículas coincidirem na câmara ótica, sobretudo em situações de elevada concentração, o que induz a desvios negativos na concentração máxima de partículas (Heim *et al.*, 2008);
- iii) a conversão da concentração numérica em concentração mássica do aerossol baseia-se no pressuposto de que todas as partículas são esféricas e têm a mesma densidade, porém as partículas reais não têm forma definida nem densidade fixa, dada a diversidade de constituintes do aerossol e a variabilidade das respetivas abundâncias;
- iv) no que concerne aos amostradores, a seleção das partículas PM<sub>10</sub> é afetada pela eficiência com que as cabeças de separação removem as partículas de tamanho superior a 10 µm e, por outro lado, a manipulação dos filtros durante os procedimentos de pesagem e na conservação envolve riscos de alteração do material amostrado e erros na quantificação das massas.

Tendo em conta a relevância dos aspetos mencionados nas alíneas i), iii) e iv), a comparação entre as concentrações do aerossol estimadas através do GRIMM e as concentrações determinadas pelo método gravimétrico requer o ajuste prévio dos parâmetros de base para a medição num e noutro método, destacando-se os parâmetros ligados ao comportamento ótico das partículas (ex: índice de refração) e os parâmetros ligados ao comportamento aerodinâmico (tamanho, forma e densidade). Relativamente ao comportamento ótico, é de se destacar que as partículas de latex de poliestireno (PSL) usadas na calibração original do GRIMM são incolores e os valores do respetivo índice de refração citados na literatura situam-se à volta de 1,6 (Marx e Mulholland, 1983) enquanto o aerossol da Cidade da Praia é caracterizado pela predominância da poeira mineral (coloração castanho-avermelhada) e do sal marinho. Na publicação de Kandler *et al.* (2011) referente à análise das propriedades óticas do aerossol da região durante o SAMUM-2 (2008), são apresentadas oscilações substanciais no índice de refração das partículas, em função

da predominância da poeira mineral ou do sal marinho nas amostras. Com efeito, as partículas com tamanhos no intervalo entre 0.05 e 20  $\mu\text{m}$  ( $D_p = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10$  e  $20 \mu\text{m}$ ) e comprimentos de onda de análise da mesma ordem de grandeza da radiação laser do GRIMM ( $\lambda = 660 \text{ nm}$ ), apresentam os seguintes valores médios de IR:  $1,573 - 0,77 \times 10^{-3}i$  nas amostras recolhidas sob influência da poeira mineral e  $1,566 - 0,87 \times 10^{-3}i$  nas amostras recolhidas sob influência marinha. Para o aerossol recolhido no âmbito do presente estudo, Pio *et al.* (2014) adotaram um índice de refração de  $1.53 - 0.005i$ , tendo em conta o comprimento de onda da radiação emitida pelo laser do GRIMM ( $\lambda = 660 \text{ nm}$ ) e a abundância da poeira mineral e do sal marinho para concentração do aerossol na região.

No que respeita às propriedades aerodinâmicas, importa referir que, não obstante a calibração original do GRIMM ser feita com base nos protocolos da US-EPA (cf. manual do equipamento) relativos à medição de material particulado das classes PM10 e PM2.5, as medições de distribuição por tamanho das partículas do aerossol na Cidade da Praia baseiam-se em médias geométricas dos diâmetros inferior e superior que limitam cada fração de tamanho. Diferentemente, as medições pelo método gravimétrico são baseadas no princípio da impacção, cujo fundamento são as propriedades inerciais das partículas aerotransportadas, assumindo para este caso as aproximações de diâmetro aerodinâmico equivalente. Por isso, para uma comparação apropriada entre as concentrações de aerossol obtidas pelos dois métodos, torna-se imprescindível corrigir a curva de eficiência das cabeças PM10 convertendo o tamanho aerodinâmico equivalente em tamanho geométrico, usando para o efeito as variáveis determinantes do movimento das partículas no fluxo de ar, designadamente a densidade e a forma das mesmas. Estudos de campo realizados por Kaaden *et al.* (2009) na região de Marrocos (em Tinfou) forneceram valores de  $\chi$  (fator de forma)<sup>9</sup> para partículas desérticas iguais a 1,11, 1,19 e 1,25, os quais correspondem, segundo os mesmos autores, a diâmetros do volume equivalente de 720, 840 e 960 nm, respetivamente. Para partículas submicrométricas de NaCl, os valores de  $\chi$  referidos na literatura variam entre 1,00 e 1,40 (Wang *et al.*, 2010 e citações inseridas), sendo importante o efeito do tamanho das partículas e da velocidade de evaporação da água incorporada no sal (Rose *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010). (Rose *et al.*, 2008) Segundo Wang *et al.* (2010), a evaporação rápida tende a favorecer a formação de partículas esféricas, enquanto a evaporação lenta tende a favorecer a formação de partículas com forma cúbica. Para

---

<sup>9</sup> O **fator de forma** é definido em termos da razão entre a força resistente (em geral força de fricção) numa partícula não esférica e a força resistente para o volume equivalente de uma partícula esférica, quando ambas as partículas (não esférica e esférica) se movem à mesma velocidade num meio gasoso [Hinds 1999, citado por DeCarlo *et al.* (2004)].

as partículas esféricas,  $\chi$  é, por definição, igual à unidade, enquanto para as partículas cúbicas  $\chi = 1,08$  (Hinds, 1999 – citado por Gysel *et al.* (2002)). No âmbito do CV-Dust e em trabalhos de recalibração do GRIMM, Pio *et al* (2014) usaram a seguinte aproximação, com base na Lei de Stokes:

$$D_{p_{geo}} = D_{p_{aer}} \sqrt{\frac{\chi}{\rho_p / \rho_0}} \quad \text{Eq. III-26}$$

em que  $D_{p_{geo}}$  e  $D_{p_{aer}}$  são, respetivamente, o diâmetro geométrico e o diâmetro aerodinâmico equivalente,  $\chi$  é a variável que reflete o efeito da forma no comportamento aerodinâmico das partículas ( $\chi = 1,25$ ),  $\rho_p$  é a densidade da partícula ( $\rho_p = 2,5 \text{ g/cm}^3$ ) e  $\rho_0$  é a densidade da água ( $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$ ).

## **IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4.1 CARATERIZAÇÃO GRAVIMÉTRICA DO AEROSSOL AMOSTRADO

### 4.1.1 Concentração Mássica do Aerossol

Na Tabela IV-1 são apresentados os valores da concentração de material particulado recolhido com os amostradores durante a campanha de amostragem. As medições efetuadas com os diferentes amostradores apresentam uma boa correlação, conforme é evidenciado pelas equações das retas de regressão linear apresentados na Figura IV-1 (gráficos *a* a *c*) cujos coeficientes de regressão ( $R^2$ ) são próximos da unidade, evidenciando que as três metodologias de colheita são equivalentes, o que representa uma garantia da fiabilidade dos resultados.

Tabela IV-1: Concentração de aerossol recolhido pelos amostradores (valores em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

	Min	Max	Mediana	Desv.	Período de amostragem
Hi-Vol (PM10)	10,5	501	45,2	66,3	09/01/2011 a 05/01/2012
Tecora (PM10)	10,2	507	47,6	64,7	09/01/2011 a 08/01/2012
Partisol (PM10) (*)	11,0	408	46,5	60,3	07/02/11 a 08/01/2012
Partisol (PM2.5)	2,7	134	48,4	42,3	09/01/11 e 07/02/11

(\*) Funcionamento em regime PM2.5 nas amostragens de concentração mínima e máxima do aerossol.

Tendo em conta a importância relativa da poeira mineral e do sal marinho para a concentração de material particulado na atmosfera da região de estudo e a variabilidade sazonal dos processos de transporte da poeira mineral do Norte de África, as amostras recolhidas ao longo do ano apresentam diferenças significativas entre si, tanto em termos de concentração mássica como em termos da composição química, sendo a concentração média global de PM10 estimada em cerca de  $59,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para os períodos de poeira, a concentração média de PM10 é de  $168 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , cerca de 4x superior à concentração média na ausência dos eventos da poeira, que se situa à volta de  $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

A partir do gráfico d) da Figura IV-1, pode-se deduzir que o estado mais comum da atmosfera no arquipélago de Cabo Verde se caracteriza por concentrações moderadas e baixas de partículas, pois a maioria das amostras recolhidas durante a campanha (cerca de 58 %), apresenta concentrações de PM10 abaixo da concentração média anual referida anteriormente.

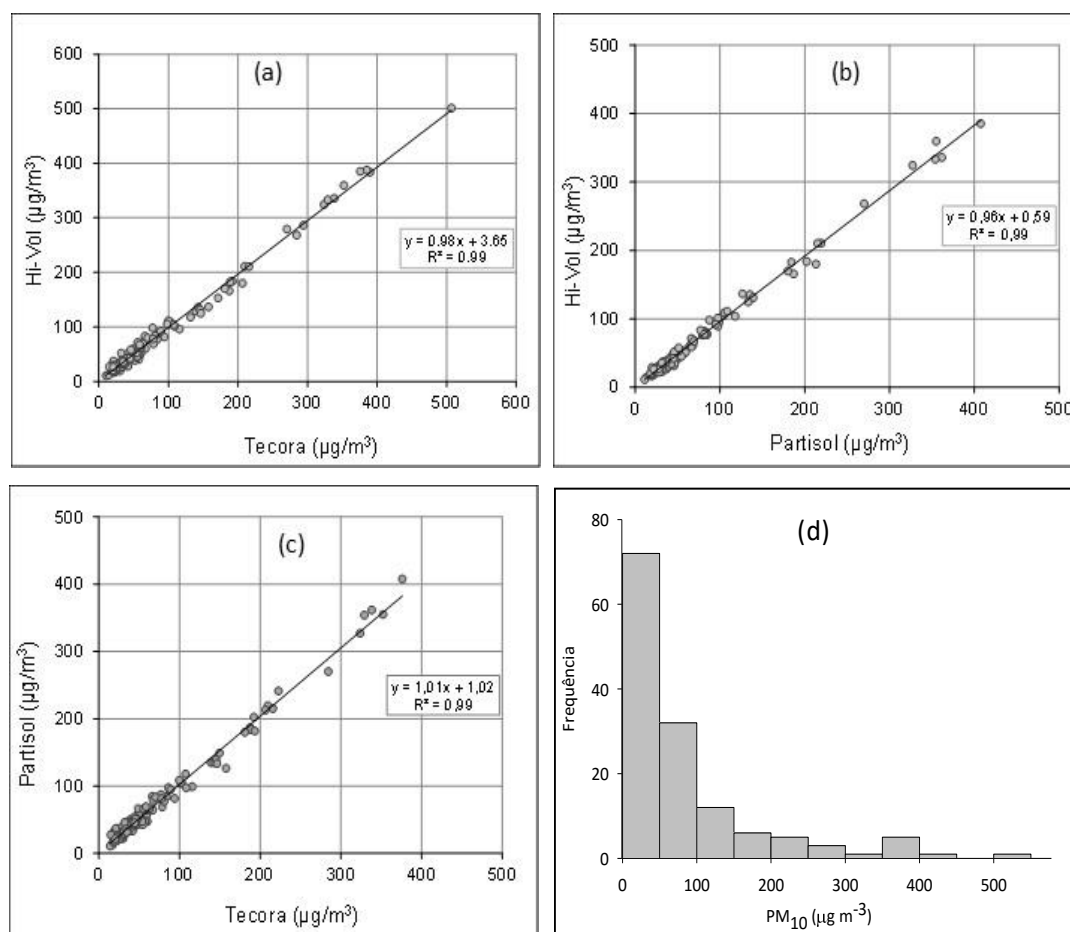


Figura IV-1: Correlações entre as concentrações de PM10 medidas através dos amostradores (a, b e c) e distribuição do número de amostras por intervalo de concentração de PM10 (d). O gráfico d) tem como base as concentrações corrigidas para o conjunto dos três amostradores.

As concentrações mais elevadas de PM10 foram registradas nos meses de fevereiro e dezembro de 2011 e em janeiro de 2012, conforme é evidenciado na Figura IV-2 e descrito a seguir: concentrações de 390, 385 e 507 µg/m³ nos dias 03, 04 e 05 de fevereiro respectivamente; concentração de 355 µg/m³ para a amostra do dia 27 de fevereiro e concentrações de 327, 408, 362 e 354 µg/m³ para as amostras dos dias 12, 13, 22 e 23 de dezembro, respectivamente. As amostras com concentração de partículas acima de 85 µg/m³ coincidem com os períodos de ocorrência dos eventos moderados ou intensos de “bruma seca” no arquipélago, um fenômeno atmosférico cujo ciclo anual revela um aumento de frequência e intensidade nos meses de dezembro a março. Esta coincidência reflete a influência da poeira mineral do Norte de África sobre a concentração do aerossol na Cidade da Praia, cujo transporte sobre o arquipélago está associado ao harmatão que habitualmente flui sobre a região do Atlântico entre os meses de

novembro e março, proveniente da região do Sara. As trajetórias das massas de ar para esses períodos específicos correspondem aos clusters 1 e 2 ilustrados na Figura III-7. Na ausência dos eventos de poeira, que normalmente vigora durante o período entre abril a setembro, a concentração do aerossol mantém-se em níveis relativamente mais baixos (entre 11 e 84  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), com médias mensais oscilando entre 27 e 55  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo o mês de maio aquele em que se registou o valor médio mais baixo (Figura IV-3). Resultado análogo foi obtido por Muller *et al.* (2010) na ilha de S. Vicente durante a campanha RHaMBLe (entre maio e junho de 2007), tendo sido registadas concentrações de PM10 entre 15 e 31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , à exceção de algumas amostras recolhidas sob influência de fluxo de poeira, tendo os autores registado um pico de 332  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  entre 10 e 11 de maio. Medições de campo levadas a cabo na Cidade da Praia no âmbito do SAMUM-2 (Kandler *et al.*, 2011b; Knippertz *et al.*, 2011) evidenciaram a ocorrência de períodos intermitentes de intrusão da poeira entre janeiro e fevereiro de 2008, durante os quais Kandler *et al.* (2011b) identificaram três episódios de poeira com as seguintes concentrações de material particulado TSP/PM10/PM2.5: entre 17 e 21 de janeiro, 250/180/74  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; de 24 a 26 de janeiro, 250/230/83  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; e 28 de janeiro a 2 de fevereiro, 410/340/130  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

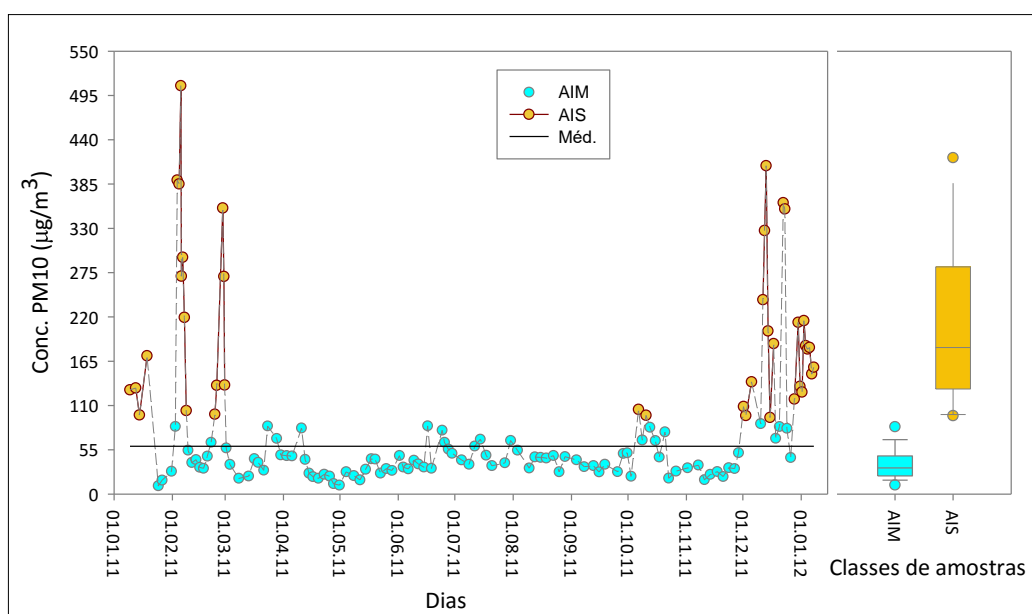


Figura IV-2: Variação temporal da concentração de PM10 entre 09/jan/2011 e 08/jan/2012.

As concentrações evidenciadas na figura referem-se a períodos com duração de amostragem variável, desde 6 h a 4 dias. AIM e AIS referem-se às amostras de influência marinha e do norte de África (deserto do Sara), respetivamente. No gráfico de caixa (à direita), as linhas horizontais contínuas separam os percentís 5 (parte inferior) e 95 (parte superior); os segmentos de reta (Whisker ou fio de bigode) que ligam os valores máximos (pontos cheios em cima) e mínimos (pontos cheios em baixo) representam a dispersão dos dados.

O perfil de variação da concentração de PM<sub>10</sub> ilustrado na Figura IV-2, onde todos os picos correspondem às amostras recolhidas na presença da bruma seca (classe AIS), apresenta semelhanças com a distribuição temporal dos períodos de poeira e respetivas concentrações de material particulado apresentados nas publicações inseridas no SAMUM [ex: (Kandler *et al.*, 2011b; Knippertz *et al.*, 2011)]. Na Tabela IV-2 são apresentados os principais períodos de bruma seca (BS) e respetivas concentrações médias de PM<sub>10</sub> registados na Cidade da Praia durante a campanha CV-Dust.

Tabela IV-2: Períodos de poeira na Cidade da Praia e concentrações médias de PM<sub>10</sub>.

Ref	Período	PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )
BS1	09 a 19/01/2011	122
BS2	03 a 08/02/2011	318
BS3	24/02/2011 a 01/03/2011	190
BS4	01 a 07/12/2011	120
BS5	11 a 18/12/2011	205
BS6	22 e 23/12/2011	359
BS7	28/12/2011 a 08/01/2012	162

A prevalência dos fluxos de poeira mineral do Norte de África sobre o arquipélago de Cabo Verde no período de Inverno no hemisfério Norte justifica o facto de a concentração média de PM<sub>10</sub> durante esse período ser 3 vezes superior à concentração média no período de Verão. Esta diferença deve-se ao facto de durante o Verão o transporte da poeira mineral do Norte de África sobre o arquipélago de Cabo Verde se processar nas camadas altas da atmosfera (Prospero e Carlson, 1981; Chiapello *et al.*, 1995). Contrariamente ao Verão, no Inverno o transporte da poeira do Sara sobre a região Atlântica ocorre a baixa altitude, o que se traduz num aumento da carga de poeira junto à superfície, conforme é referido na secção 2.1.3. A diferença na distribuição vertical da poeira entre os períodos de Inverno e Verão durante a campanha do CV-Dust (2011) é explicitada por Gama *et al.* (2015) com base no modelo NMMB/BSC-Dust.

Na Figura IV-3 é ilustrado o perfil de distribuição mensal das concentrações de PM<sub>10</sub> durante a campanha. A variabilidade temporal das concentrações de material particulado à escala diária e horária envolvendo partículas de diferentes gamas de tamanho é evidenciada pelos resultados de medição com método ótico e será discutida na alínea b) da secção 4.1.2.



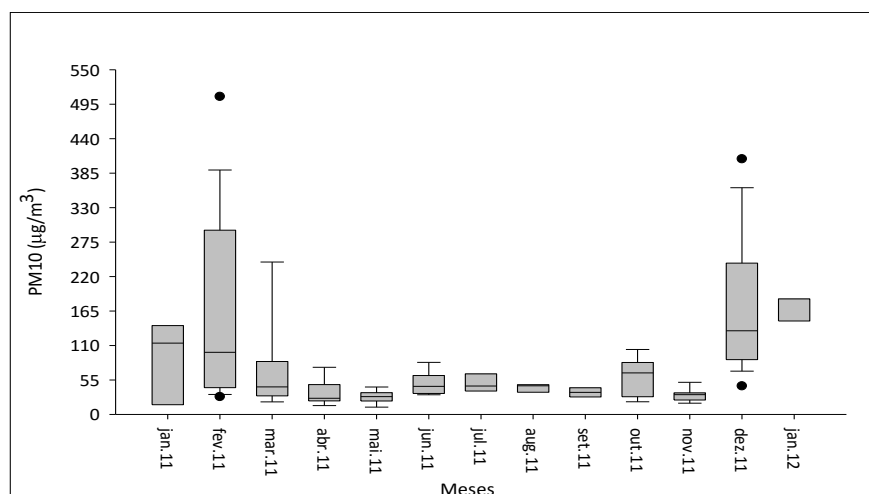


Figura IV-3: Diagramas de caixa ilustrando a distribuição mensal das concentrações de PM10 ao longo da campanha (período de 8/01/2011 a 08/01/2012).

A partir das figuras **Figura IV-2** e **Figura IV-3** observa-se que nos períodos do ano em que ocorrem fluxos de poeira transportada do norte de África a variabilidade nas concentrações de PM10 é maior do que nos restantes períodos em que predominam as amostras da classe AIM, sendo estas representativas do ambiente atmosférico do arquipélago. A variabilidade sazonal da concentração de material particulado é referida em vários estudos realizados na região da Macaronésia, incluindo o arquipélago de Cabo Verde. Através de medições de campo realizadas entre março de 1999 e julho de 2000, em zonas urbanas da região oeste da Espanha, Rodriguez *et al.* (2004) registaram concentrações médias anuais de PM10 à volta de 22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  em zonas rurais e cerca de 49,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  em zona urbana. Medições de campo feitas por Gelado-Caballero *et al.* (2012) em três regiões das ilhas Canárias entre 2001 a 2009 revelaram concentrações de TSP que variam desde níveis de fundo (à volta de uma dezena de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a níveis superiores a 5 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante os eventos de poeira. Em estudos realizados na região de Tinfou (Marrocos), Kandler *et al.* (2009) observaram concentrações de TSP que variam entre aproximadamente 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (nível de fundo) a mais do que 300 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (em situação de poeira moderada). Para as partículas PM10 e PM2.5, os mesmos autores registaram concentrações de fundo à volta de 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respetivamente. Durante os eventos de poeira as duas classes de tamanho apresentam-se em concentrações muito elevadas, à volta de 3 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e 1 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respetivamente.

### 4.1.2 Distribuição por tamanho das partículas

#### a) Amostras recolhidas com impactores gravimétricos

A concentração total do aerossol nas amostras com impação corresponde à soma das concentrações das diferentes frações granulométricas. Assim, as frações granulométricas medidas com o Impactor Hi-Vol resultam na concentração de PM10, enquanto o conjunto das frações granulométricas do impactor Berner corresponde ao PM16.

Para a generalidade das amostras com separação do tamanho das partículas, observa-se uma grande variabilidade na concentração das diferentes frações e uma contribuição diferenciada das mesmas para a concentração total do conjunto. Para as amostras do Impactor Hi-Vol, a fração grosseira ( $D_p > 2,5 \mu\text{m}$ ) é predominante em relação à fração fina (PM2.5) e tem uma contribuição para a massa de PM10 que varia entre 50 % e 58 % situando-se em média à volta de 55 %. Nesta fração, o efeito determinante para a massa de PM10 provém das partículas com tamanhos na gama entre  $2.5 \mu\text{m}$  e  $7.2 \mu\text{m}$  cuja contribuição individual varia entre 33 % e 48 %, com uma média à volta de 43 %. As partículas da fração fina ( $D_p < 2,5 \mu\text{m}$ ) apresentam contribuições para a massa total das amostras que oscilam entre 42 % e 51 %. Por sua vez, as partículas submicrométricas (PM1) contribuem em média entre 10 a 30 % da concentração total das amostras. A Figura IV-4 ilustra o perfil de distribuição das concentrações de partículas em cada fração granulométrica e a contribuição de cada fração para a massa total de PM10 nas amostras do impactor Hi-Vol.

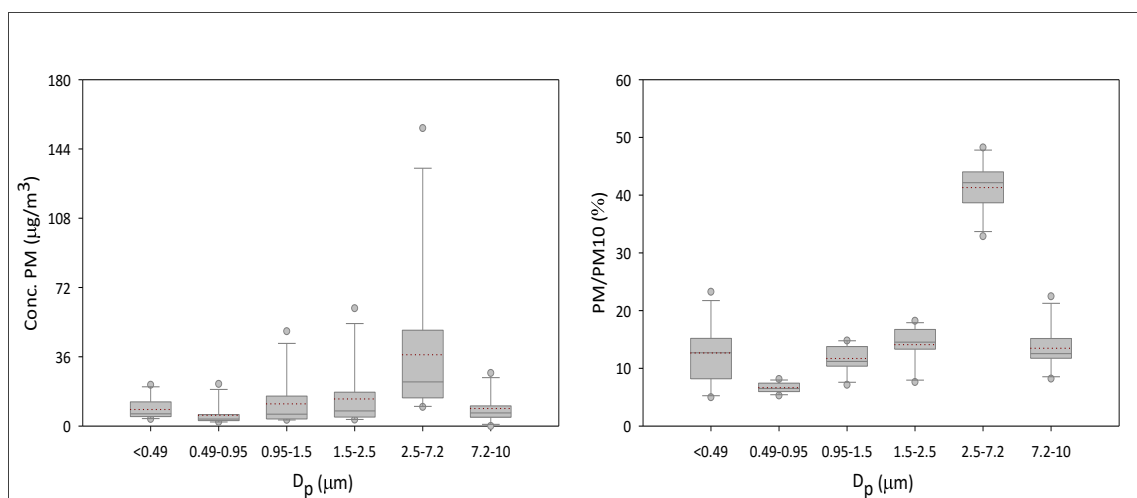


Figura IV-4: Diagrama de caixa da distribuição da concentração de partículas em cada fração granulométrica (esquerda) e da contribuição para a massa total de PM10 (direita).

Tendo em vista a elucidação dos fatores que influenciam a distribuição por tamanho das partículas do aerossol, torna-se útil verificar as relações entre as concentrações das diferentes frações granulométricas e a distribuição por tamanho das espécies químicas. Deste modo, na Figura IV-5 é apresentado o perfil de variação temporal da concentração de cada fração granulométrica das amostras recolhidas com o impactor Hi-Vol em diferentes épocas do ano.

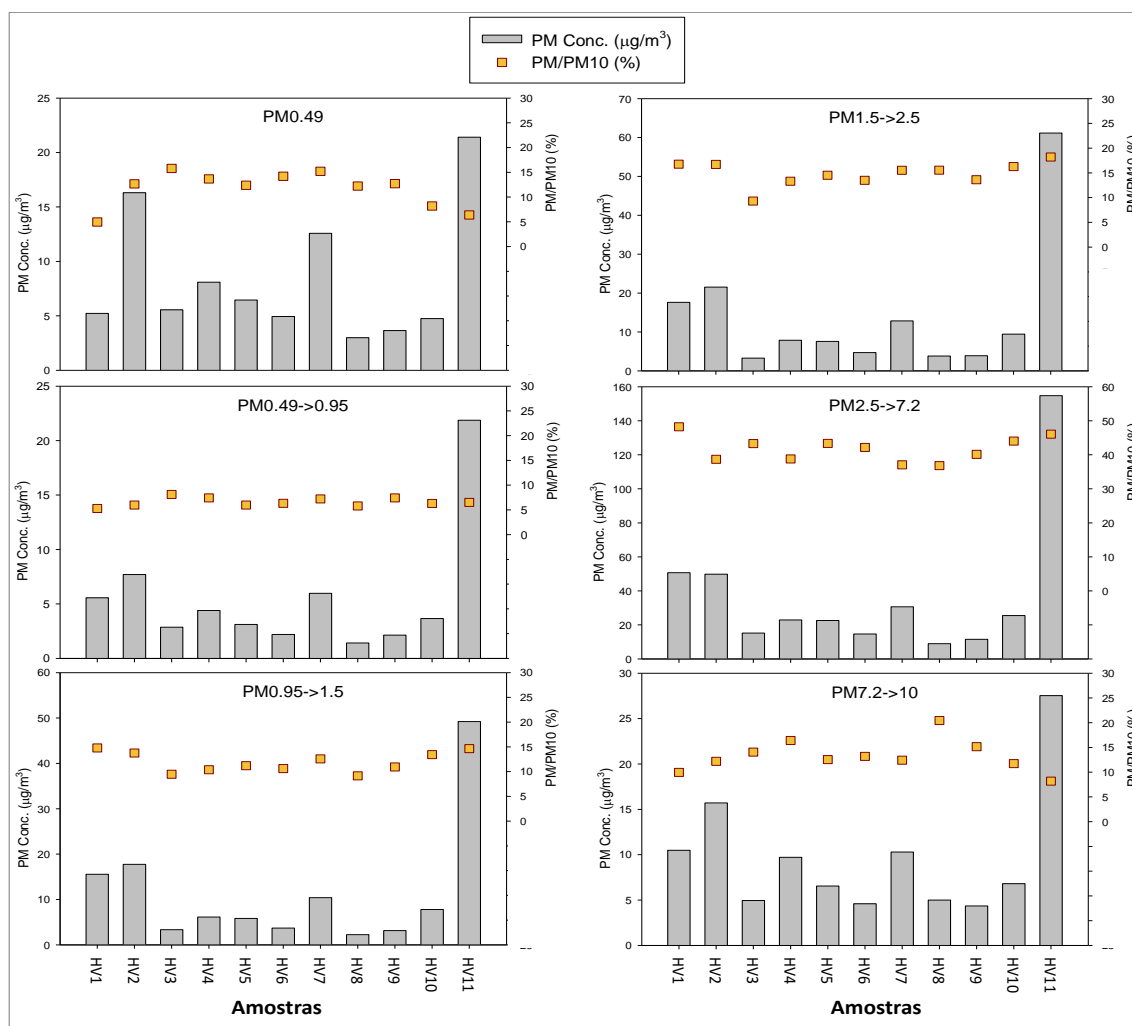


Figura IV-5: Concentração das frações granulométricas (barras verticais) e contribuição de cada fração para a massa total das amostras (quadrinhos) – resultados do impactor Hi-Vol.

A partir dos coeficientes de correlação entre as concentrações das diferentes frações granulométricas, observa-se que a fração de tamanho inferior a  $0.49 \mu\text{m}$  apresenta comportamento distinto das restantes, sendo os respetivos coeficientes de regressão ( $R^2$ ) à volta de 0,90, enquanto as frações de tamanho superior a  $0.49 \mu\text{m}$  apresentam entre si valores de  $R^2$  mais elevados (acima de 0,97). Este facto denota a particularidade dos mecanismos de formação

das partículas na fração de menor tamanho, sendo preponderantes os processos de conversão gás-partícula na atmosfera, enquanto as frações de maior tamanho incluem preferencialmente os mecanismos de emissão associados às fontes primárias, conforme foi referido na secção 2.2.3 e ilustrado na Figura II-6. A influência dos mecanismos de formação das partículas pode explicar, em grande medida, o perfil de variação temporal das concentrações absolutas das frações granulométricas evidenciado na Figura IV-5. Pois, a menor variabilidade é observada para as frações submicrométricas ( $D_p < 0,95 \mu\text{m}$ ) e para a fração de maior tamanho ( $D_p > 7,2 \mu\text{m}$ ), cujas concentrações parecem ser menos susceptíveis às oscilações do transporte da poeira mineral do Norte de África.

Não obstante o número de amostras recolhidas com o impactor Berner ser diminuto (apenas cinco) e as secções de corte deste impactor serem muito diferentes das do impactor Hi-Vol, os dados gravimétricos dos filtros correspondentes aos estágios do impactor Berner com tamanhos inferiores a  $10 \mu\text{m}$  fornecem indicações que confirmam a tendência observada entre as frações do impactor Hi-Vol. Para ambos os equipamentos as contribuições das diferentes frações granulométricas para a massa total das partículas inaláveis evidenciam praticamente o mesmo padrão de variação, isto é, predominância das partículas da fração grosseira.

#### **b) Medições pelo método ótico (GRIMM EDM 164)**

Os fundamentos para a determinação da concentração mássica das frações granulométricas a partir do método ótico foram descritos nas secções 1.1.1 e 3.4.5. Tendo em conta o carácter contínuo das medições com o GRIMM, com registos efetuados em intervalos de 5 minutos, os respetivos dados podem ser organizados em diferentes escalas temporais, desde a escala horária à escala sazonal. Assim, tendo em vista a identificação dos padrões de variação temporal das concentrações de partículas e a identificação dos fatores chave para a variabilidade, foram calculadas concentrações médias horárias, diárias e mensais dos dados, tanto em termos de número de partículas como em termos de massa.

Tomando como base as classes padronizadas de tamanho das partículas atmosféricas, com destaque para os tamanhos objeto de regulamentação sobre a qualidade do ar, as frações granulométricas correspondentes aos 31 canais de medição do GRIMM foram agrupadas nas

seguintes classes: PM1, PM2.5 e PM10, assim como nas classes intermédias, PM(1-2.5) e PM(2.5-10).

Na Tabela IV-3 encontram-se resumidos os dados estatísticos relativos às concentrações médias diárias das partículas PM1, PM2.5 e PM10, expressas em termos da massa e do número de partículas por metro cúbico de ar.

Tabela IV-3: Concentrações médias anuais de partículas deduzidos com base nas medições do GRIMM.

Concentração Mássica ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
Fração	Min	Max	Média $\pm$ Desv.
PM1	0,5	34	$5 \pm 5$
PM2.5	2,1	169	$19 \pm 21$
PM10	3,8	464	$48 \pm 64$
Concentração Numérica ( $\times 10^6 / \text{m}^3$ )			
Fração	Min	Max	Média $\pm$ Desv.
PM1	3,73	146	$36,3 \pm 20,1$
PM2.5	3,96	158	$38,0 \pm 21,5$
PM10	3,99	160	$38,3 \pm 21,8$

Tendo em vista a comparação dos dados da medição pelo método ótico com os dados da medição pelo método gravimétrico (com impactores), apenas foram consideradas as frações de tamanho equivalentes entre os dois tipos de instrumento. Deste modo, para cada período de amostragem do aerossol sobre os filtros, a concentração relativa ao método ótico foi calculada pela média das concentrações registadas pelo GRIMM em intervalos de 5 minutos durante o tempo de funcionamento dos amostradores.

Os gráficos da Figura IV-6 ilustram a correlação entre as concentrações de PM10 medidas pelos amostradores e as concentrações deduzidas a partir dos registos do GRIMM. Uma boa concordância entre o método gravimétrico e o método ótico é evidenciada pelos coeficientes de regressão ( $R^2 \approx 0,95$ ), não obstante o défice das medições do GRIMM refletido nos declives das retas e cujo valor foi estimado por Pio *et al.* (2014) em cerca de 40 %. A concordância entre as medições do GRIMM e as medições dos amostradores é ainda evidenciada pelas semelhanças entre o perfil de evolução temporal das concentrações médias diárias de PM10 ilustradas na Figura IV-7 e o perfil de variação das concentrações de PM10 medidas pelo método gravimétrico (Figura IV-2).

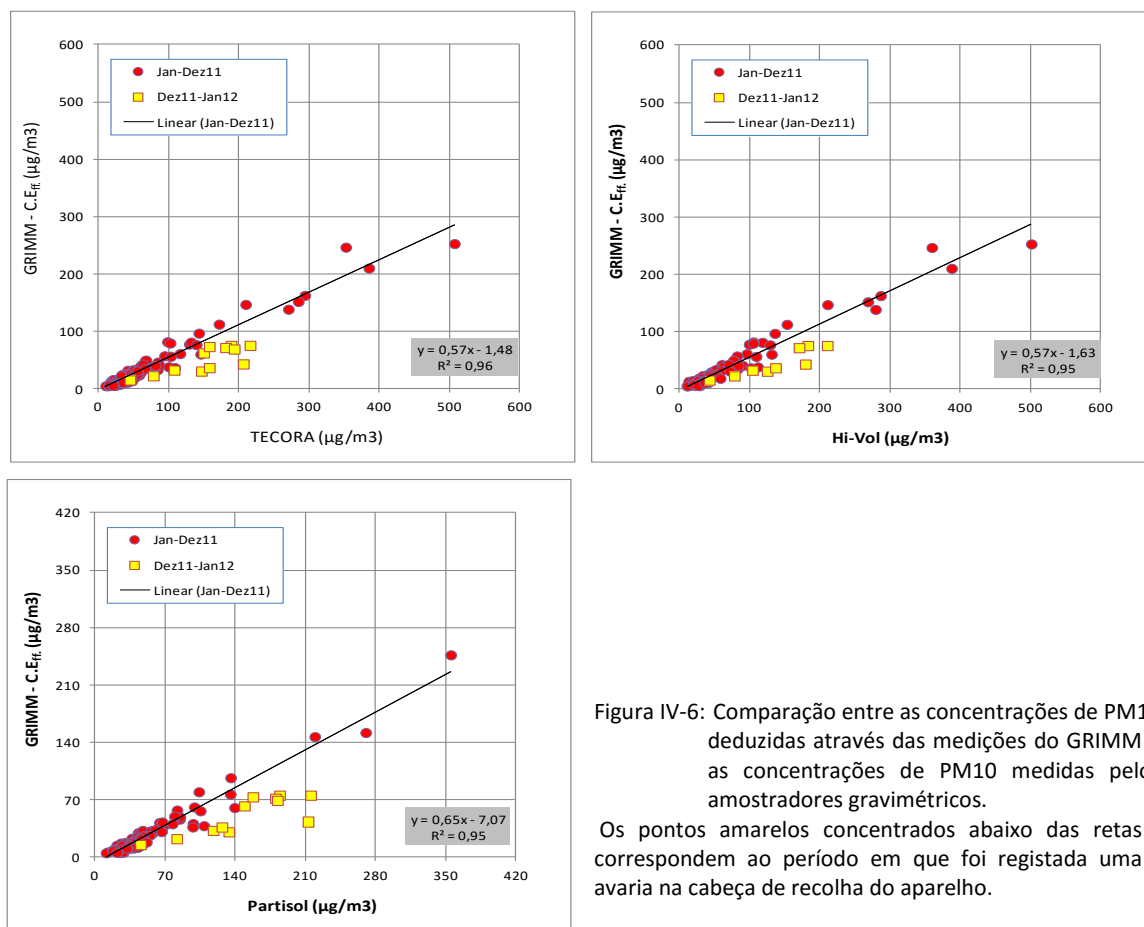


Figura IV-6: Comparação entre as concentrações de PM10 deduzidas através das medições do GRIMM e as concentrações de PM10 medidas pelos amostradores gravimétricos.

Os pontos amarelos concentrados abaixo das retas correspondem ao período em que foi registada uma avaria na cabeça de recolha do aparelho.

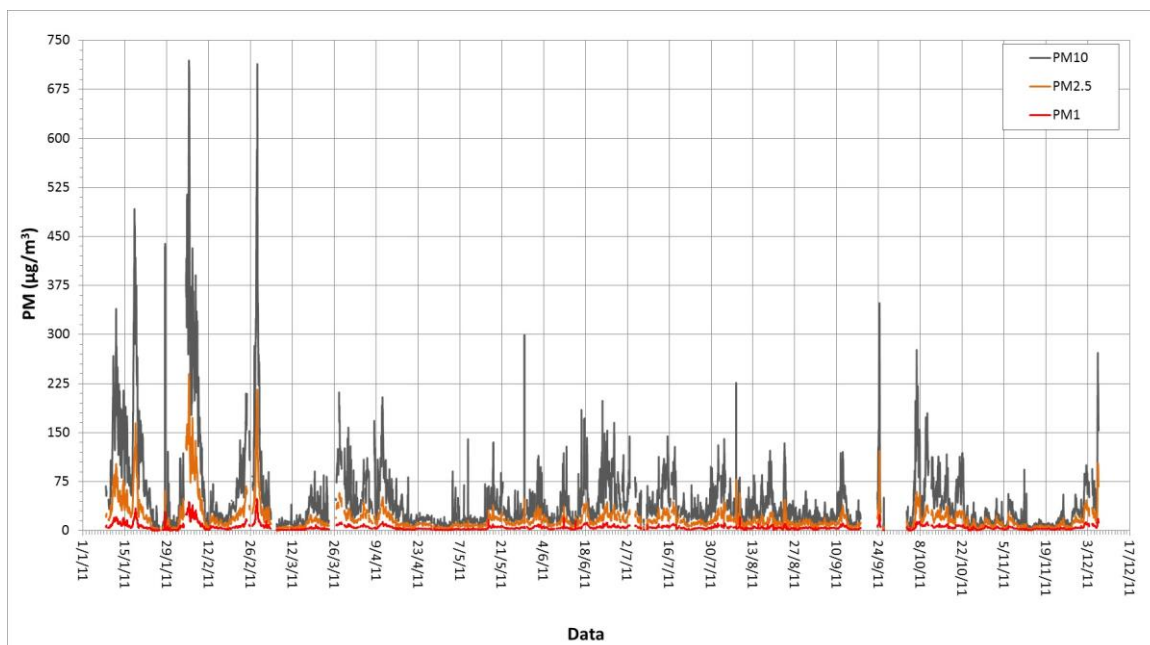


Figura IV-7: Evolução temporal (base horária) das concentrações mássicas de PM1, PM2.5 e PM10.

Os dados apresentados restringem-se ao período de 08 de janeiro a 06 de dezembro de 2011.

Os dados de medição do GRIMM revelam que ao longo do período de estudo a concentração numérica de PM<sub>10</sub> varia entre  $3,7 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$  e  $1,2 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ , com uma concentração média da ordem de  $10^7 \text{ m}^{-3}$  e predominância das partículas submicrométricas (PM<sub>1</sub>) cuja contribuição média se situa à volta de 95 %. Tenha-se em conta que esta proporção não leva em conta a contribuição das partículas de tamanho inferior a  $0,2 \mu\text{m}$ , as quais são geralmente dominantes numericamente. Assim, para o contexto do presente estudo, a referência a partículas submicrométricas tem o significado de partículas com tamanho entre  $0,2$  e  $1 \mu\text{m}$ . Relativamente às concentrações totais de PM<sub>10</sub>, verifica-se que os meses de janeiro e fevereiro correspondem aos períodos do ano em que as partículas PM<sub>1</sub> existem em menor proporção numérica, à volta de 92 % do total. Nos restantes meses, a contribuição desta fração para a concentração numérica de PM<sub>10</sub> aumenta ligeiramente, tendo o valor médio mais elevado sido registado no mês de junho (cerca de 96,5 %), período a partir do qual a proporção numérica das referidas partículas se mantem praticamente constante (à volta de 96 %).

Tomando como referência toda a gama de tamanhos abrangidos pelo GRIMM, a totalidade das partículas com tamanho superior a  $10 \mu\text{m}$  apresenta uma concentração residual, em média na ordem de  $10^3 \text{ m}^{-3}$  ( $4,3 \times 10^2$  a  $5,8 \times 10^4 \text{ m}^{-3}$ ) e representam cerca de 0,02 % do número total de partículas contabilizadas pelo aparelho. Este resultado é consistente com o facto de as partículas em referência terem pouco tempo de vida na atmosfera, pelo que a sua presença na massa do aerossol pode ser associada à emissão local, contrariamente às partículas de menor dimensão cujo tempo de vida é mais longo e, por conseguinte, são mais susceptíveis ao transporte a longa distância. Por outro lado, a predominância numérica das partículas PM<sub>1</sub> em relação às frações de maior tamanho reflete o efeito da deposição preferencial das partículas grosseiras, conforme foi referido na secção 2.1.4.

Em termos de massa, observa-se que ao longo do período de estudo a concentração de PM<sub>10</sub> é determinada sobretudo pelas partículas com tamanho superior a  $2,5 \mu\text{m}$ , com uma contribuição que varia entre 23 % e 88 %, sendo a contribuição média à volta 65 % (valor calculado para o período entre janeiro e dezembro de 2011). Resultado muito próximo foi obtido nas amostras do impactor Hi-Vol onde a fração correspondente ao do GRIMM contribui entre 50 e 58 % para a massa total média de PM<sub>10</sub>. Na Figura IV-8 é apresentado o perfil de variação da concentração média mensal das frações granulométricas distribuídas em três classes: PM<sub>1</sub>, PM(1-2.5) e PM(2.5-10).

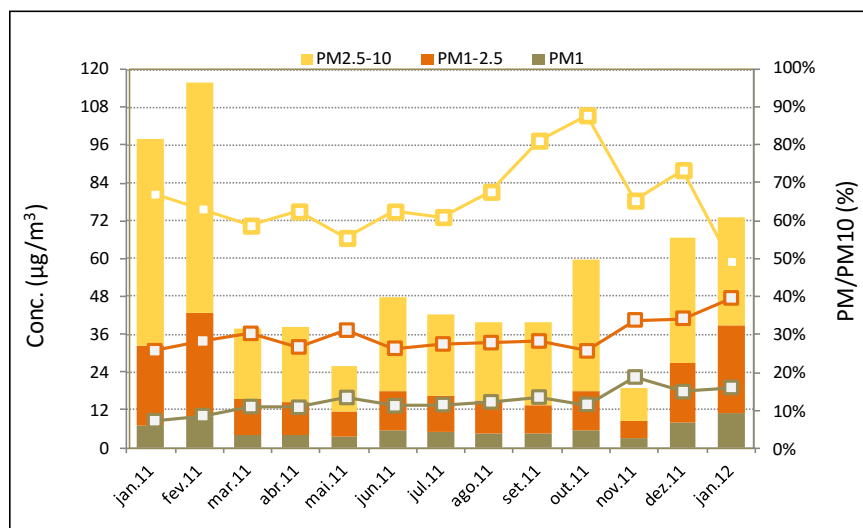


Figura IV-8: Médias mensais das concentrações mássicas de PM1, PM(1-2.5) e PM(2.5-10) (barras verticais) e respectivas proporções relativamente a PM10 (linhas com pontos).

O perfil de distribuição mensal da concentração mássica do aerossol evidenciado na Figura IV-8 confirma a tendência observada a partir dos dados gravimétricos (Figura IV-3), com os meses de outubro e de dezembro a fevereiro a se evidenciarem pelas elevadas concentrações de PM10, fruto do aumento substancial das concentrações das três frações granulométricas principais.

A proporção com que as concentrações de PM1, PM(1-2.5) e PM(2.5-10) variam ao longo do ano ilustra a importância relativa dos principais processos implicados no ciclo de vida das partículas do aerossol. Com efeito, durante o inverno, o transporte da poeira do Sara sobre o oceano atlântico processa-se na camada próxima da superfície, o que justifica o incremento da concentração tanto das partículas finas como das partículas grosseiras nos meses de outubro e dezembro a fevereiro. Durante o verão, o transporte da poeira desértica ocorre a grandes altitudes, o que justifica o ligeiro aumento da concentração das partículas grosseiras (PM(2.5-10)) durante o mesmo período, mas com particular evidência no mês de junho, fruto da deposição dessas partículas, enquanto as partículas mais finas tendem a acompanhar o fluxo das massas de ar para outras regiões mais distantes. Por seu turno, a fraca variação da concentração das partículas finas (sobretudo as da gama submicrométrica) durante os meses de março a setembro sugere a existência de uma relativa estabilidade nos processos de conversão gás-partícula (ex: reações de gases à superfície da poeira e do sal marinho), assim como estabilidade dos mecanismos de formação das partículas finas do sal marinho e da poeira mineral. O aumento da concentração das partículas finas nos meses em que se registaram os fluxos da poeira desértica sobre o arquipélago



pode ser reflexo do efeito combinado do input de partículas minerais desta gama de tamanhos originadas pelo processo de *sandblasting* (cf. secção 2.1.2) e do incremento na formação de partículas secundárias através das reações de gases à superfície da poeira.

Para além da variabilidade mensal na concentração de partículas, observam-se variações substanciais ao longo do dia. Todavia, as frações granulométricas da gama PM<sub>10</sub> não apresentam um padrão definido de variação das respetivas concentrações entre os períodos diurno e noturno, um comportamento que contrasta com o das partículas de tamanho superior cujas concentrações no período diurno são sistematicamente superiores às do período noturno. Esta tendência pode ser reflexo da contribuição das emissões locais associadas à atividade humana, nomeadamente nos transportes e nos usos do solo.

Não obstante a concentração das diferentes frações granulométricas do aerossol varie ao longo do tempo, observa-se que a distribuição por tamanho das partículas evidencia um perfil multimodal, tanto nas amostras recolhidas com impactor, como nos resultados da medição com o GRIMM. Na Figura IV-9 são apresentados os resultados da distribuição diferencial em escala logarítmica da concentração de partículas, onde se evidencia a predominância de dois modos na gama inferior a 10 µm. As diferenças na posição dos máximos entre as medições do GRIMM e do Hi-Vol justificam-se sobretudo pelas diferenças entre os mecanismos de medição das partículas por cada um dos métodos. Nos gráficos *d*, *e* e *f* da figura em destaque, o modo formado pelas partículas finas, cujo máximo se situa à volta de 0,8 µm, denota a contribuição dos processos secundários (reações químicas e outros mecanismos de conversão gás-partícula) para a concentração do aerossol na região do estudo. Por sua vez, o modo formado pelas partículas grosseiras, cujo máximo se situa entre 3 a 4 µm evidencia a influência do sal marinho e da poeira mineral. O modo formado pelas partículas de tamanho superior a 10 µm, cujo máximo se situa no intervalo entre 10 µm e 12 µm evidencia a influência das emissões locais. Não obstante a relevância deste modo para o estudo do aerossol na região, é de se ter em conta que nem a geometria de entrada do GRIMM, nem o princípio de medição foram concebidos para a medição de partículas gigantes (Pio *et al.*, 2014). Contrariamente à concentração mássica, o número de partículas do aerossol apresenta um padrão de distribuição em que nenhum modo é observado na gama de tamanhos acima de 1 µm, enquanto na gama submicrométrica se observam dois modos (Figura IV-9.-f).

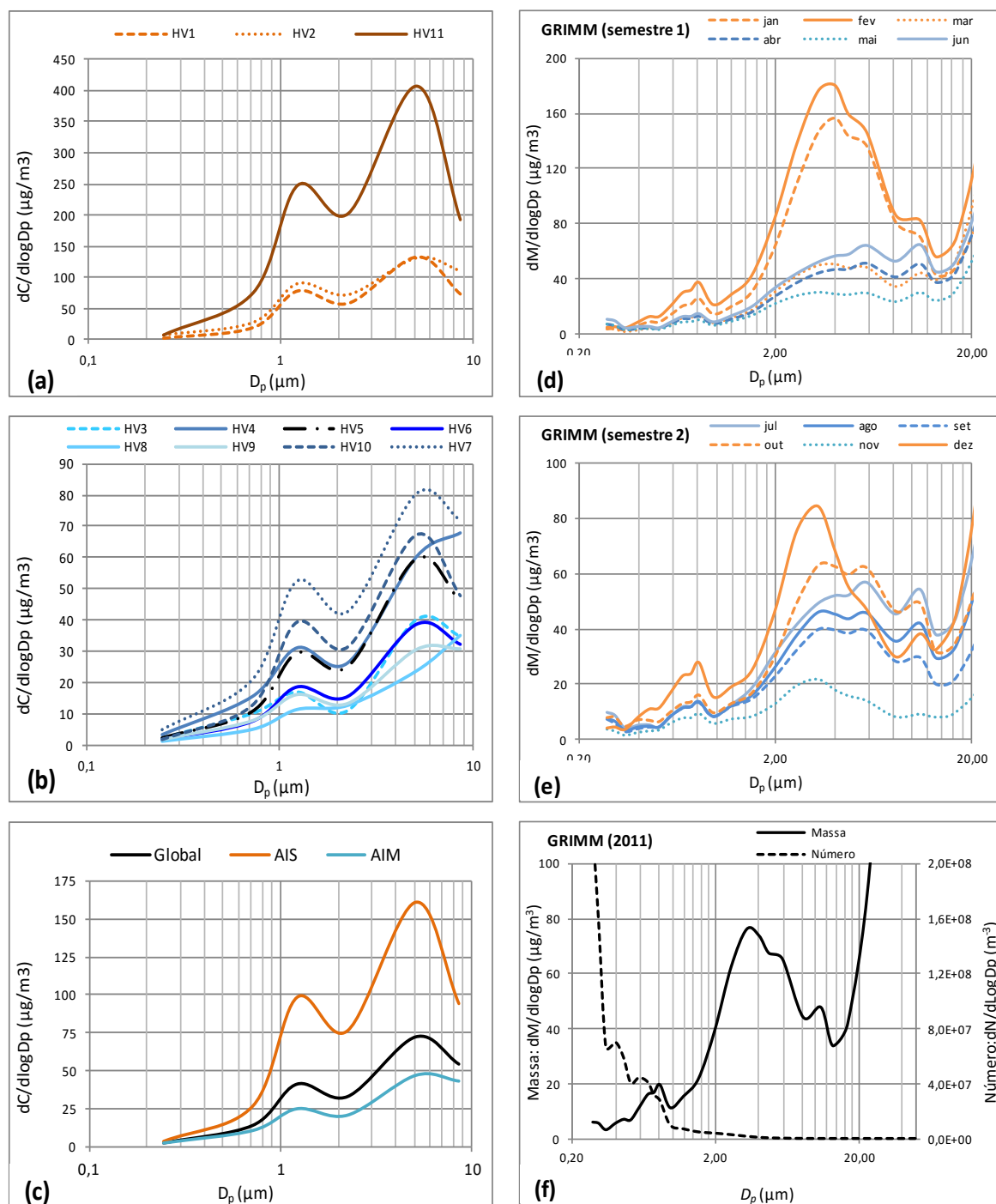


Figura IV-9: Distribuição por tamanho (em escala logarítmica) das concentrações de aerossol nas amostras do impactor Hi-Vol (a, b e c) e nas medições do GRIMM (d, e e f).

Conforme é evidenciado na Figura IV-9, o perfil de distribuição por tamanho da massa das partículas mantém-se praticamente inalterável entre os diferentes períodos do ano, o que é concordante com o padrão de influência das principais fontes contribuidoras para a concentração do aerossol da região citadas na literatura e no presente estudo, designadamente o sal marinho

cuja influência no local de estudo é permanente, tendo em conta a proximidade do mar, e a poeira mineral, tendo em conta as emissões locais e o transporte a partir do Norte de África.

Com base no perfil de distribuição por tamanho em cada um dos meses do ano 2011, observa-se que os dois modos principais são mais evidentes durante os períodos marcados pelos fluxos da poeira mineral do Sara (dezembro a fevereiro), enquanto um segundo modo da fração grosseira, que se situa entre 5 e 6  $\mu\text{m}$ , se torna mais pronunciado durante os períodos de concentração moderada de poeira (julho e outubro). Segundo Pio *et al.* (2014), o perfil multimodal da distribuição por tamanho das partículas do aerossol na Cidade da Praia reflete a multiplicidade das fontes e dos processos de formação e transporte que contribuem para a concentração de partículas grosseiras na região. Deste modo, o aerossol grosseiro resulta do transporte da poeira do Norte de África a baixa altitude, assim como da emissão local da poeira pela ação do vento sobre o solo descoberto e empoeirado (a ilha de Santiago tem uma paisagem semi-desértica), a partir de atividades humanas (tráfego rodoviário, construção civil, etc.) e da presença constante do spray marinho oriundo do oceano circundante. Cada uma destas fontes pode influenciar a distribuição de tamanho com modos de valores máximos ligeiramente diferentes.

Os resultados da distribuição por tamanho das partículas do aerossol obtidos no presente estudo apresentam concordâncias com estudos anteriores realizados no arquipélago e em outras regiões similares. Por exemplo, em estudos precedentes de Kandler *et al.* (2011b), realizados na Cidade da Praia entre janeiro e fevereiro de 2008 no âmbito do SAMUM-2, foram assinalados quatro modos de distribuição das partículas, usando o medidor DMPS (*Differential Mobility Particle Sizer*) para o intervalo de tamanhos entre 26–800 nm e o medidor APS (*Aerodynamic Particle Sizer*) para tamanhos no intervalo de 570 nm a 10  $\mu\text{m}$ . Os dois primeiros modos correspondem às partículas finas, sendo um no intervalo de 50 a 70 nm (modo de Aitken) e outro no intervalo de 700 a 1100 nm (modo de acumulação). Segundo os referidos autores, estes dois modos são formados por partículas do sal marinho, mas com alguma contribuição da poeira mineral para o segundo modo. O terceiro modo situa-se no intervalo de 2 a 4  $\mu\text{m}$ , sendo dominado por partículas da poeira mineral transportada, enquanto o quarto modo, no intervalo de 15 a 17  $\mu\text{m}$ , é constituído por partículas originárias da emissão local. Ainda no âmbito do estudo citado (SAMUM-2), Schladitz *et al.* (2011) assinalaram a existência de uma distribuição bimodal do número de partículas submicrométricas (modo de Aitken e modo de acumulação) e dois modos na fração grosseira. Os referidos autores relacionaram as partículas submicrométricas do aerossol com o sulfato não marinho que se forma pela conversão gás-partícula através da oxidação de gases

organosulfurados produzidos pela biosfera oceânica, enquanto as partículas grosseiras representam uma mistura do sal marinho e da poeira mineral originário do Sara. Resultado semelhante da distribuição do número de partículas é referido por Kaaden *et al.* (2009) com base em estudos realizados na região Sul de Marrocos (Tainfu). Muller *et al.* (2010) efetuaram medições da distribuição por tamanho da concentração numérica de partículas na gama 0,01 a 10  $\mu\text{m}$ , usando SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) combinado com APS, e observaram que as amostras de influência essencialmente marinha apresentavam uma distribuição bimodal originada por partículas de tamanho inferior a 0,5  $\mu\text{m}$ , com máximos em 0,045 e 0,2  $\mu\text{m}$ . Nas amostras influenciadas pela poeira do deserto do Sara foi observado um terceiro modo com máximo à volta de 0,5  $\mu\text{m}$ . À semelhança de outros autores, a presença dos dois primeiros modos foi atribuída às partículas de sulfato, aerossol carbonáceo e partículas finas de sal marinho, enquanto o terceiro modo também inclui a contribuição da poeira mineral para além dos constituintes já referidos.

Os resultados da distribuição por tamanho do aerossol obtidos no âmbito do CV-Dust apresentam ainda semelhanças com o perfil de distribuição por tamanho dos dados da espessura ótica medidos através da estação da AERONET instalada na Ilha do Sal, Cabo Verde (URL 11). As diferenças observadas entre os resultados do GRIMM e os da AERONET (Figura IV-10), nomeadamente no que concerne à localização dos modos e respetivos máximos, assim como com relação à ordem de grandeza das concentrações médias mensais das partículas do aerossol, podem ser justificadas com base nas diferenças entre a eficácia de medição de cada um dos métodos, destacando-se a resolução do tamanho das partículas, assim como nas diferenças das características do aerossol à superfície (medições do GRIMM) e numa coluna da atmosfera (medições da AERONET), destacando-se a variação na distribuição por tamanho das partículas com a altitude em consequência da variação nos mecanismos de deposição das mesmas (cf. secção 2.1.4). A influência de cada uma destas variáveis é explicitada na publicação de Pio *et al.* (2014).

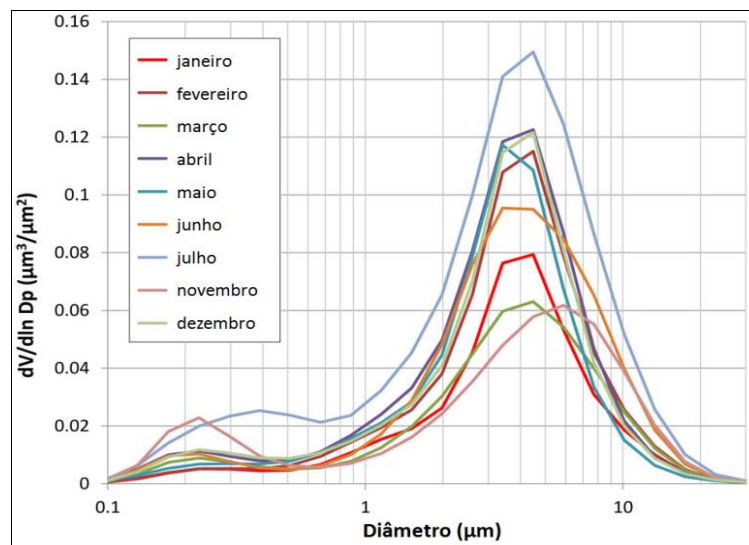


Figura IV-10: Médias mensais da distribuição por tamanho do volume equivalente do aerossol (adaptado de Pio *et al.* (2014)).

A variação da concentração total de partículas e a variação na proporção das diferentes frações granulométricas resultam da combinação de múltiplos fatores, dos quais se destacam:

- a) o transporte a longa distância – envolve preferencialmente partículas mais finas;
- b) ressuspensão da poeira local – inclui tanto as partículas finas (originadas pelo processo de *sandblasting*) como as grosseiras;
- c) abundância do aerossol marinho e da poeira mineral – os dois constituintes compreendem sobretudo as partículas grosseiras que se formam através de processos mecânicos sobre a superfície do oceano (ex: vento e rebentamento das ondas) e do solo, respetivamente;
- d) aerossóis secundários – formados sobretudo por partículas da fração fina (predominantemente nos modos de Aitken e de acumulação) que se formam através das reações químicas e de outros processos de conversão gás-partícula, designadamente a nucleação e a condensação.

A importância relativa de cada um dos fatores atrás mencionados pode ser deduzida através da análise dos dados da concentração mássica e da composição química, com base nos métodos da estatística multivariada e nas trajetórias das massas de ar durante o período de amostragem. Os resultados sobre a composição química do aerossol e sobre a análise multivariada dos dados são discutidos nas secções que seguem (4.2 a 4.5).

## 4.2 CARATERIZAÇÃO QUÍMICA DO AEROSSOL

Neste subcapítulo são apresentados os resultados da composição química do aerossol na Cidade da Praia, com incidência nas concentrações dos iões inorgânicos solúveis em água, fração carbonácea (expressa em termos de EC e OC), assim como na composição elementar. Os valores médios de concentração dos constituintes do aerossol nas amostras PM10 e os respectivos intervalos de variação são apresentados na tabela a seguir (Tabela IV-4).

Tabela IV-4: Concentração média ( $C_m$ ), desvio padrão ( $Desv.$ ) e intervalo de variação das concentrações dos constituintes do aerossol na Cidade da Praia em 2011.

	$C_m$	$\pm$	$Desv.$	$Mín.$	$Max.$		$C_m$	$\pm$	$Desv.$	$Mín.$	$Max.$
	$\mu g/m^3$						$ng/m^3$				
<b>PM10</b>	59,4	$\pm$	68,4	10,2	507	As	0,38	$\pm$	0,45	0,08	4,68
EC	0,2	$\pm$	0,3	< LD	2,5	Ba	31,0	$\pm$	37,7	3,79	264
OC	1,0	$\pm$	0,9	0,4	7,1	Br	8,15	$\pm$	6,01	2,33	28,7
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,8	$\pm$	1,4	0,01	16	Co	0,64	$\pm$	0,83	0,08	7,86
Cl <sup>-</sup>	5,3	$\pm$	3,4	1,0	26	Ce	2,60	$\pm$	3,50	0,33	39,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,2	$\pm$	0,9	0,1	8,1	Cr	2,24	$\pm$	3,15	0,01	27,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,9	$\pm$	1,5	0,2	14	Cu	2,66	$\pm$	2,95	0,22	22,7
Na <sup>+</sup>	4,0	$\pm$	2,7	0,7	22	Mn	29,6	$\pm$	44,6	3,00	381
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,2	$\pm$	0,3	--	3,5	Ni	2,50	$\pm$	2,61	0,12	16,2
K <sup>+</sup>	0,2	$\pm$	0,2	0,03	1,9	Sb	0,12	$\pm$	0,11	0,02	0,88
Mg <sup>2+</sup>	0,4	$\pm$	0,3	0,06	2,2	Sc	0,42	$\pm$	0,60	0,06	6,69
Ca <sup>2+</sup>	0,8	$\pm$	1,1	0,06	14	Sm	0,32	$\pm$	0,47	0,04	4,58
Al	3,4	$\pm$	5,4	0,2	50	V	2,05	$\pm$	2,70	0,38	37,4
Ca	1,4	$\pm$	1,7	0,2	15	Pb	2,70	$\pm$	3,0	0,66	18,9
Cl	5,6	$\pm$	3,5	1,4	26	Zn	23,6	$\pm$	17,5	6,34	98,0
Fe	1,8	$\pm$	2,6	0,2	21	Zr	6,84	$\pm$	9,07	0,98	82,7
K	0,7	$\pm$	1,1	0,1	9,6						
Mg	0,9	$\pm$	1,2	0,3	10						
Na	4,2	$\pm$	2,8	0,8	22						
S	0,8	$\pm$	0,5	0,3	2,4						
Si	6,2	$\pm$	10	0,4	93						
Ti	0,2	$\pm$	0,3	0,03	2,2						

LD – limite de deteção.

Tendo em vista a elucidação das relações entre as concentrações dos constituintes entre si e a relação entre a concentração de cada constituinte e a concentração de PM10, foram usados os coeficientes de correlação para a globalidade das amostras e para os grupos específicos de amostras. Para efeitos de uniformização da linguagem, quando os coeficientes são acima de 0,70 a correlação é classificada como forte e acima de 0,90 como muito forte. Para os coeficientes entre 0,50 e 0,70 a correlação é classificada como moderada e abaixo de 0,50 como fraca.

### 4.2.1 Iões inorgânicos solúveis em água (IISA)

A concentração global dos IISA ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) varia entre  $3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $104,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , com um valor médio à volta de  $14,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . A contribuição conjunta destes constituintes para a massa total de PM10 varia entre 5,5 % e 72,3 %, sendo o valor médio à volta de 25 %. Na Figura IV-11 é apresentada a evolução temporal destes constituintes do aerossol e a correspondente contribuição para a massa total de PM10.

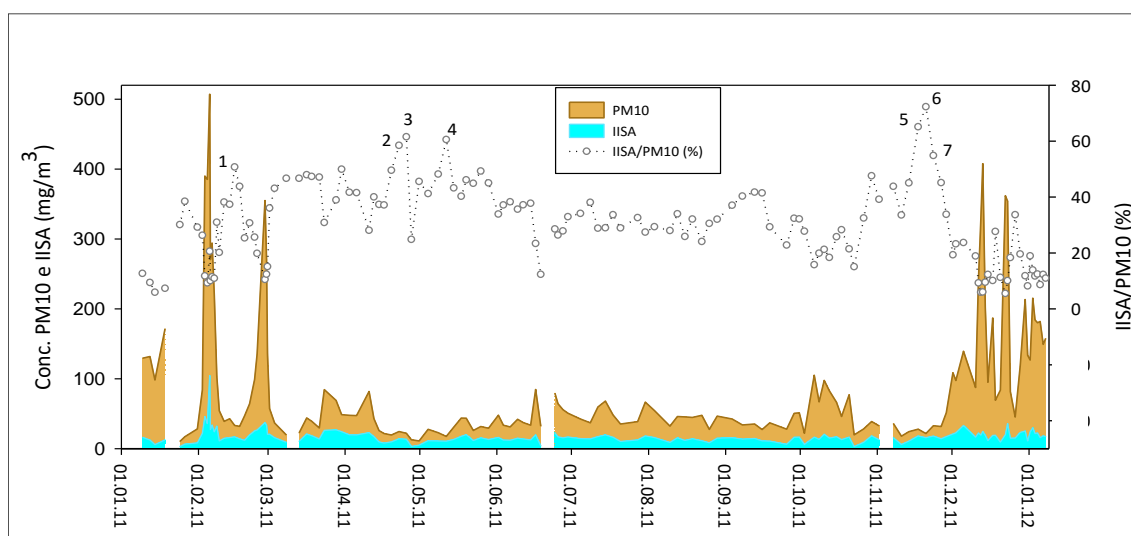


Figura IV-11: Variação temporal de PM10 e da concentração global dos IISA (áreas castanha e azul, respetivamente) e contribuição dos IISA para a massa de PM10 (linha pontilhada).

Os pontos numerados de 1 a 7 correspondem a amostras cuja concentração total dos iões solúveis é superior a 50 % da massa de PM10: 50,7 % (1), 54,9 % (7), 58,5 % (2), 60,6 % (4), 61,5 % (3), 65,1 % (5), 72,3 % (6).

Através da Figura IV-11 observa-se que a concentração global dos IISA não varia na mesma proporção com que varia a concentração de PM10, o que se traduz numa correlação globalmente moderada ( $R^2 = 0,54$ ) entre os dois parâmetros. Para as amostras da classe AIM, a concentração global da fração solúvel varia entre  $3,0$  e  $26,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo o valor médio à volta de  $13,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por sua vez, as amostras da classe AIS apresentam concentrações da fração solúvel que variam entre  $5,8$  e  $104,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo o valor médio à volta de  $20,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Embora em termos absolutos as concentrações mais elevadas de IISA correspondam a amostras da classe AIS, a contribuição para a massa de PM10 apresenta tendência inversa, com as amostras da classe AIM a apresentarem concentrações globais de IISA que variam entre 11,3 e 72,3 % da massa de PM10 (média = 33,8 %), enquanto as amostras AIS apresentam níveis de IISA entre 5,5 e 31 % da massa de PM10 (média = 12,1 %). Este perfil de variação da concentração global dos IISA reflete a

importância relativa do solo e do sal marinho no input de componentes solúveis no aerossol da região de estudo. Deste modo, o aumento da concentração absoluta dos IISA durante os eventos de poeira denota a contribuição do solo, enquanto a predominância dos componentes solúveis nas amostras denota a prevalência da influência marinha sobre a composição do aerossol.

Na Figura IV-11, as amostras correspondentes aos pontos 5 e 6 destacam-se das restantes amostras da classe AIM pelo facto de possuírem as percentagens mais elevadas dos iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  observadas durante o período de estudo. Na amostra correspondente ao ponto nº 5 a contribuição individual dos referidos iões para a massa total do aerossol é de 18,6 % e 29,1 %, respetivamente ao  $\text{Cl}^-$  e ao  $\text{Na}^+$ . Por seu turno, a amostra correspondente ao ponto nº 6 apresenta concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  de 21,7 % e 32,8 % da concentração total de  $\text{PM}_{10}$ , respetivamente. Tomando como referência os dados granulométricos obtidos pelo GRIMM, observa-se que os períodos de recolha das duas amostras em referência coincidem com as mais altas contribuições de partículas finas para a massa total de  $\text{PM}_{10}$ , sendo a contribuição das partículas  $\text{PM}_{2.5}$  igual a 71,8 % e 67,5 % e a contribuição das partículas submicrométricas ( $\text{PM}_1$ ) igual a 33,4 % e 29,1 %, respetivamente aos pontos 5 e 6. Tendo em conta que ambas as amostras correspondem à classe AIM, é de se admitir que o sal marinho também contribua significativamente para a massa da fração fina do aerossol.

Tendo em conta a abundância dos iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$  e o facto de estes serem os constituintes maioritários do sal marinho (Millero *et al.*, 2008), é de se deduzir que este seja a principal fonte de componentes solúveis do material particulado existente nas amostras. A partir das relações de quantidade entre o  $\text{Na}^+$  e o Si e dos cálculos apresentados na secção 3.4.4, a contribuição média do sal marinho para a concentração de cada um dos iões nas amostras  $\text{PM}_{10}$  é estimada em cerca de 95,8 % ( $\text{Cl}^-$ ), 94 % ( $\text{Mg}^{2+}$ ), 89,0 % ( $\text{Na}^+$ ), 68,2 % ( $\text{K}^+$ ), 47,8 % ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 17,5 % ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Para os iões  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , observa-se uma grande diferença das respetivas concentrações entre as amostras AIS e AIM, o que se justifica pela contribuição residual do sal marinho para as respetivas abundâncias. Refira-se que o teor de  $\text{Ca}^{2+}$  na água do mar se situa à volta de 412 ppm e a do  $\text{CO}_3^{2-}$  à volta de 14 ppm (Millero *et al.*, 2008). As variações observadas nas concentrações dos iões em referência podem ser justificadas pela variabilidade na composição do solo das zonas de emissão da poeira no Norte de África e, correlativamente, pela variabilidade na carga de partículas que é transportada a partir das fontes até ao ponto de amostragem.



As semelhanças de comportamento entre os iões  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  refletem a associação destas duas espécies à mesma fonte, o que é evidenciada pela boa correlação entre os dois ( $R^2 = 0,95$ ). Por outro lado, cada um dos iões apresenta boa correlação com os elementos representativos da crosta terrestre (ex: Al, Si e Fe), com valores de  $R^2$  à volta de 0,90 para  $\text{CO}_3^{2-}$  e à volta de 0,8 para  $\text{Ca}^{2+}$ , facto que é concordante com os resultados de vários estudos que evidenciam a natureza calcária do solo da região do Sara. Por exemplo, Moreno *et al.* (2006) assinalaram que os minerais de cálcio, sobretudo os carbonatos (tanto a calcite como a dolomita) apresentam um enriquecimento nas amostras de solo recolhidas no Sara Ocidental em comparação com amostras recolhidas nas outras regiões do deserto, designadamente na região do Maciço de Hoggar e na Bacia do Chade.

De modo semelhante ao  $\text{Ca}^{2+}$  e ao  $\text{CO}_3^{2-}$ , o  $\text{K}^+$  apresenta uma boa correlação com os elementos representativos da crosta (Si, Al e Fe), o que sugere a existência de uma forte contribuição da poeira mineral para a concentração do ião em causa. Porém, o  $\text{K}^+$  apresenta-se melhor correlacionado com os iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  do que com os elementos Si, Al e Fe, o que denota a importância do sal marinho para a respetiva concentração nas amostras. Caquineau *et al.* (1998) destacaram a caulinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e a illita ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ ) como sendo os minerais mais abundantes de entre os silicatos, tendo usado a razão mássica illita/caulinite como parâmetro de identificação da origem da poeira do Norte de África que é transportada sobre a região atlântica. Por outro lado, a boa correlação entre  $\text{K}^+$  e OC na fração grosseira ( $R^2 = 0,77$ ) e entre o ião e EC na fração fina ( $R^2 = 0,65$ ) pode ser reflexo da contribuição da queima da biomassa para a concentração do referido elemento nas amostras. A propósito, Gonçalves *et al.* (2014) procederam ao estudo da especiação da fração orgânica do aerossol amostrado no âmbito do CV-Dust, tendo os resultados revelado a presença de compostos usualmente adotados como marcadores da queima da biomassa, nomeadamente o levoglucosano, manosano e galatosano (Simoneit (2002) e citações inseridas).

Por seu turno, os iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  apresentam correlações muito fortes entre si, o que é concordante com o facto de os mesmos terem o sal marinho como sua fonte principal, e apresentam correlação moderada com o Fe, Al e Si, o que denota também a contribuição do solo para as respetivas concentrações no aerossol. De entre estes iões, o  $\text{Cl}^-$  apresenta-se como excepção visto que tem uma correlação fraca com os elementos da crosta, o que pode ser justificado tanto pelas perdas do elemento da fase particulada devido à volatilização, como pela fraca contribuição do solo para a massa do cloro solúvel presente nas amostras.

Com relação às concentrações totais de  $Mg^{2+}$  e  $Na^+$ , a razão  $Mg^{2+}/Na^+$  é substancialmente inferior à razão na água do mar, o que indica a ocorrência de um enriquecimento do  $Na^+$  em relação ao  $Mg^{2+}$ , fruto da contribuição de outras fontes para além do sal marinho, conforme já foi referido nas secções precedentes. Observa-se, contudo, que durante o período de poeira a razão  $Mg^{2+}/Na^+$  se aproxima da razão na água do mar, o que denota que o solo constitui uma fonte adicional do  $Mg^{2+}$  nas amostras.

Para o ião  $K^+$ , observa-se que a razão  $K^+/Na^+$  nas amostras é consideravelmente superior à razão correspondente no sal marinho e que o desvio em relação à proporção no sal marinho varia consideravelmente entre a fração fina e a fração grosseira, em um fator de 3 e 2, respetivamente. Tendo em conta a evidência de um enriquecimento mais pronunciado do  $K^+$  na fração fina do que na fração grosseira, é de se admitir a ocorrência de uma contribuição substancial da queima da biomassa para a concentração de  $K^+$  nas amostras, para além do sal marinho e do solo.

À semelhança do  $K^+$ , a razão  $Ca^{2+}/Na^+$  nas amostras é maior que a razão na água do mar, mas de forma mais acentuada: a razão média para as amostras é superior à razão no sal marinho em um fator de 7 relativamente à fração fina e em um fator de 5 relativamente à fração grosseira. O enriquecimento das amostras em  $Ca^{2+}$  com relação ao sal marinho justifica-se pela contribuição da poeira mineral que é uma importante fonte natural do ião em causa. Contudo, o perfil de variação das concentrações deste ião (em termos da distribuição por tamanho e da sazonalidade) e a sua correlação relativamente forte com o ião sulfato na fração inferior a  $0.49\ \mu m$  ( $R^2 = 0,64$ ) denota a contribuição adicional de fontes antropogénicas. Com efeito, o enriquecimento do Ca no aerossol pode ser associado ao uso da gipsita ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) na construção civil.

Entre os iões inorgânicos secundários (i.é:  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  e  $SO_4^{2-}$ ), a fração não marinha do  $SO_4^{2-}$  e o  $NO_3^-$  apresentam uma correlação forte entre si ( $R^2 = 0,76$ ) e correlação moderada com os catiões alcalinos e alcalino-terrosos. Esta tendência de associação reflete a intervenção do sal marinho e/ou da poeira mineral nos processos de formação tanto do  $SO_4^{2-}$  como do  $NO_3^-$ , o que denota a existência dos respetivos sais metálicos no aerossol, nomeadamente  $KNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$  e  $Ca(NO_3)_2$  para o nitrato e  $CaSO_4$  e  $K_2SO_4$  para o sulfato. Estas associações sugerem que a presença dos aniões nitrato e sulfato no aerossol da Cidade da Praia se deve sobretudo às reações de espécies precursoras (sobretudo os óxidos de azoto e de enxofre, bem como os respetivos ácidos) com o sal marinho e com a poeira mineral.

Tendo em conta que a concentração molar do  $\text{NH}_4^+$  corresponde a apenas 30 % da soma das concentrações molares do  $\text{NO}_3^-$  e do  $\text{SO}_4^{2-}$  e o facto de o referido catião apresentar correlação moderada com os dois aniões citados e nenhuma correlação com as restantes espécies aniónicas, é de se admitir que todo o  $\text{NH}_4^+$  existente nas amostras se apresenta na forma dos respetivos sais de nitrato e sulfato ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , respetivamente). Por outro lado, constata-se que a correlação do  $\text{NH}_4^+$  com a fração não marinha do sulfato é mais significativa do que com o nitrato, o que sugere a predominância do sulfato de amónio em relação ao nitrato de amónio.

Os resultados sobre os iões inorgânicos secundários descritos nos parágrafos anteriores evidenciam o envolvimento do sal marinho e da poeira mineral nas reações heterogêneas que dão origem aos referidos iões e estão em perfeita concordância com os resultados de estudos levados a cabo no arquipélago e em outras regiões do globo. Por exemplo, com base em medições da composição do aerossol atmosférico na região das Canárias, Alastuey *et al.* (2005) admitiram que o  $\text{NH}_4^+$  se encontra preferencialmente associado ao  $\text{SO}_4^{2-}$ , sendo o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  formado a partir do excesso de  $\text{NH}_4^+$  em relação ao  $\text{SO}_4^{2-}$ .

O efeito da poeira mineral sobre a importância relativa da fração solúvel para a massa total do aerossol encontra-se refletido na Figura IV-12, onde se evidencia um decrescimento exponencial da contribuição da fração solúvel para a massa total das amostras, à medida que a concentração do aerossol aumenta.

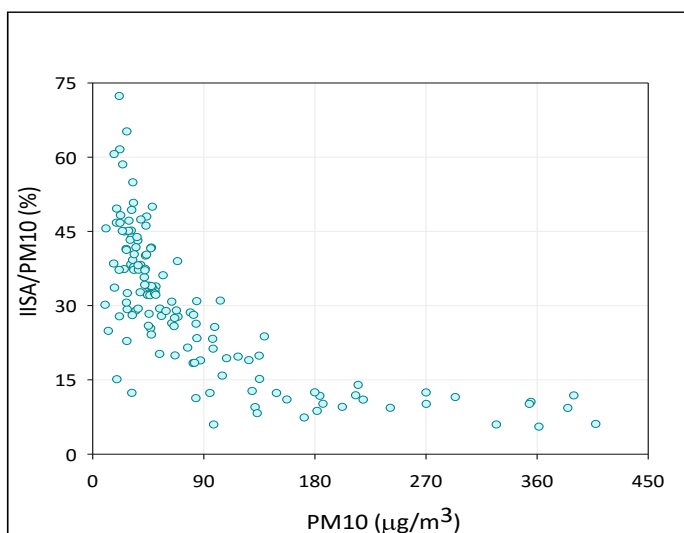


Figura IV-12: Gráfico de correlação entre a fração mássica dos iões solúveis em água nas amostras (IISA/PM10) e a massa total das amostras (PM10).

### a) Variabilidade temporal dos iões solúveis em água

A partir dos dados da composição química e do aspeto das figuras IV-11 e IV-13, observa-se que a concentração dos constituintes solúveis em água varia consideravelmente ao longo do ano, tanto em termos absolutos como em termos das respetivas proporções, facto que pode ser atribuído à influência combinada dos mecanismos de formação e do transporte atmosférico de cada espécie, assim como à influência dos processos em que as mesmas se envolvem na atmosfera, nomeadamente as reações químicas e as mudanças de fase.

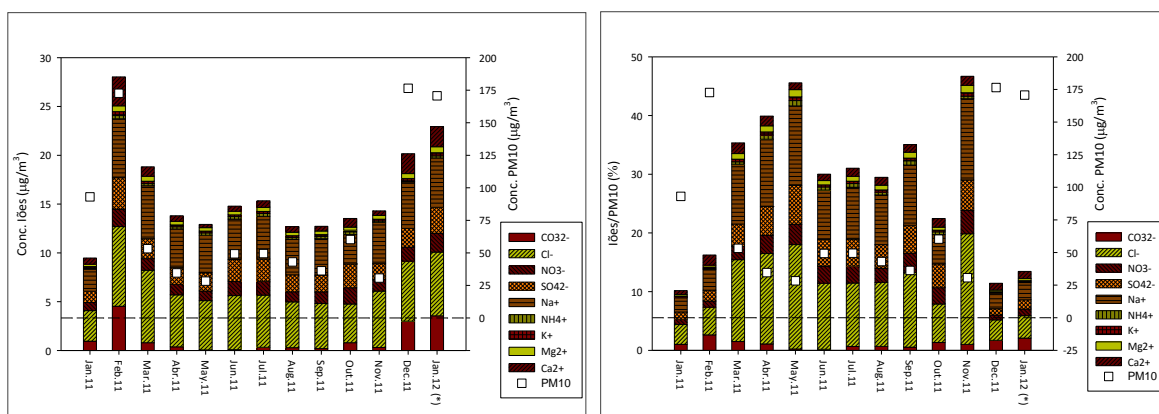


Figura IV-13: Variação mensal da contribuição dos iões solúveis em água para a massa do aerossol PM10.

Tomando como referência os desvios padrão das concentrações absolutas das espécies, verifica-se que, de entre os iões maioritários do sal marinho ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), o  $\text{Mg}^{2+}$  é aquele que evidencia a menor variabilidade ao longo da campanha CV-Dust. Este facto deve-se sobretudo à origem predominantemente marinha deste ião e ao facto de as concentrações do aerossol marinho apresentarem uma variação moderada ao longo do período de amostragem. O pressuposto de que o  $\text{Mg}^{2+}$  tem origem predominantemente marinha baseia-se no facto de, comparativamente aos outros iões maioritários do sal marinho (excetuando o  $\text{Cl}^-$ ), a proporção deste ião nas amostras ser sistematicamente inferior à respetiva proporção na água do mar, o que significa que a contribuição adicional de outras fontes (caso existam) não é significativa. Com relação ao  $\text{Na}^+$  total, o défice de  $\text{Mg}^{2+}$  nas amostras é globalmente menos acentuado, situando-se em média à volta de 1,25. Verifica-se que este défice varia significativamente entre as amostras AIS e AIM recolhidas sob a influência da poeira mineral e as amostras de influência marinha, consoante a importância relativa do sal marinho e da poeira mineral para a concentração das espécies presentes no aerossol. Por outro lado, a relação entre as concentrações do  $\text{Mg}^{2+}$  e dos elementos representativos da crosta (nomeadamente o Si, Al e Fe) traduz-se numa correlação

moderada, enquanto a correlação do ião com as outras espécies representativas do sal marinho ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ) é muito forte ( $R^2 = 0,93$ ), o que denota a maior importância do sal marinho para a presença do  $\text{Mg}^{2+}$  nas amostras. A contribuição da poeira mineral e do sal marinho para cada uma das espécies solúveis em água é discutida na secção 4.5.

A variabilidade temporal da concentração do  $\text{Cl}^-$  pode ter sido influenciada tanto pelas oscilações nos processos de emissão (ex: oscilações na velocidade do vento à superfície do mar e o efeito combinado da temperatura do ar na taxa de evaporação da água), como ainda pelas reações que conduzem à sua diminuição relativa na fase particulada. Relativamente ao  $\text{Na}^+$ , a variabilidade temporal da respetiva concentração no aerossol pode estar associada às variações nos processos de emissão a partir de outras fontes, nomeadamente a poeira mineral (ex: o  $\text{Na}^+$  do sal depositado no solo).

Relativamente aos iões  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , não se observa uma variabilidade acentuada nas respetivas concentrações absolutas. Porém, o  $\text{NH}_4^+$  apresenta uma concentração média para o período mais quente (junho a setembro) que é superior à do período de temperatura mais baixa (dezembro a março) em um fator de 1,5. Uma vez que os dois iões estão associados a reações atmosféricas e a repartição das respetivas concentrações entre a fase gasosa e a fase particulada é fortemente influenciada pela temperatura (T) e pela humidade relativa do ar (HR), assim como pela concentração das espécies precursoras (ex:  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_x$ ), pode-se admitir que as diferenças sazonais entre a concentração dos iões em referência sejam devido à variação das condições meteorológicas. Contudo, tendo em conta que na região de estudo a humidade relativa do ar e a temperatura não variam acentuadamente entre um período e outro e considerando ainda o facto de o  $\text{NO}_3^-$  e o  $\text{NH}_4^+$  apresentarem tendências opostas na variação sazonal das respetivas concentrações, torna-se plausível admitir que outros fatores sejam determinantes na variabilidade sazonal dos iões em referência, nomeadamente as emissões locais de  $\text{NO}_x$  associadas à queima da biomassa e dos combustíveis fósseis no setor dos transportes.

Os iões  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  apresentam variações sazonais importantes, fruto da grande variabilidade da concentração da poeira mineral. A variação mais acentuada é observada para o carbonato, cuja concentração média no período da poeira é cerca de seis vezes superior à concentração média das amostras recolhidas nos períodos de prevalência das massas de ar marinhas. Para o  $\text{Ca}^{2+}$  a diferença mais significativa é registada entre o inverno e as estações de primavera e verão,

enquanto a diferença relativamente a outono é moderada. A associação entre os dois iões reflete a presença do respetivo composto mineral (carbonato de cálcio) nas amostras.

### **b) Balanço iónico**

Para todo o período de estudo, verifica-se que a soma dos catiões ( $\Sigma^+$ ) é sistematicamente superior à soma dos aniões ( $\Sigma^-$ ), incluindo o anião carbonato cuja concentração obtida no presente estudo inclui a fração não solúvel em água, conforme foi referido na secção 3.3.4. Contudo, a razão  $\Sigma^+/\Sigma^-$  revela uma relativa eletroneutralidade para a maioria das amostras, sendo o valor médio global à volta de 1,10, num intervalo que inclui valores entre 0,65 e 1,36. As amostras com maior défice de aniões são na sua maioria aquelas que foram recolhidas em períodos de prevalência das massas de ar marinhas, as quais apresentam um valor médio da razão  $\Sigma^+/\Sigma^-$  à volta de 1,2, enquanto nas amostras recolhidas nos períodos de poeira do Norte de África se verifica um maior equilíbrio de cargas, sendo a razão  $\Sigma^+/\Sigma^-$  praticamente igual a uma unidade ( $\Sigma^+/\Sigma^- = 1,03$ ) em virtude do aumento na contribuição do  $\text{CO}_3^{2-}$  para a concentração de cargas negativas. O défice global de aniões é estimado em cerca de 9 %, quando se inclui o  $\text{CO}_3^{2-}$  no balanço e cerca de 25 % quando se remove o referido anião.

Para além do efeito das perdas de cloro referidas anteriormente, o défice de aniões nas amostras pode ainda ser atribuído à presença de aniões que não foram objeto de quantificação, como são os casos do fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e dos aniões orgânicos. Refira-se que na região ocidental do Sara, nomeadamente em Marrocos, existem importantes depósitos de fosfato, estimados em cerca de 75 % da reserva mundial (Business Monitor International, 2011 – citado por Newman (2011)). Em estudos realizados na região de Vidarbha (Índia), Salve *et al.* (2007) estimaram que o fosfato representa cerca de 8,6 % dos iões inorgânicos solúveis em água ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ ).

Não obstante a inclusão do ião carbonato no balanço de carga das amostras CV-Dust se revelar imprescindível, tendo em conta a importância da poeira mineral para a massa do aerossol amostrado na Cidade da Praia, o método usado para a quantificação do referido ião induz a um excesso de carga negativa resultante de compostos de carbonato que, não sendo solúveis em água, se dissolvem facilmente em solução ácida.

A Figura IV-14 ilustra o balanço de carga dos aniões e dos catiões quantificados no presente estudo, considerando as situações com e sem  $\text{CO}_3^{2-}$ , assim como o déficit do cloro tomando como referência a proporção entre os iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ .

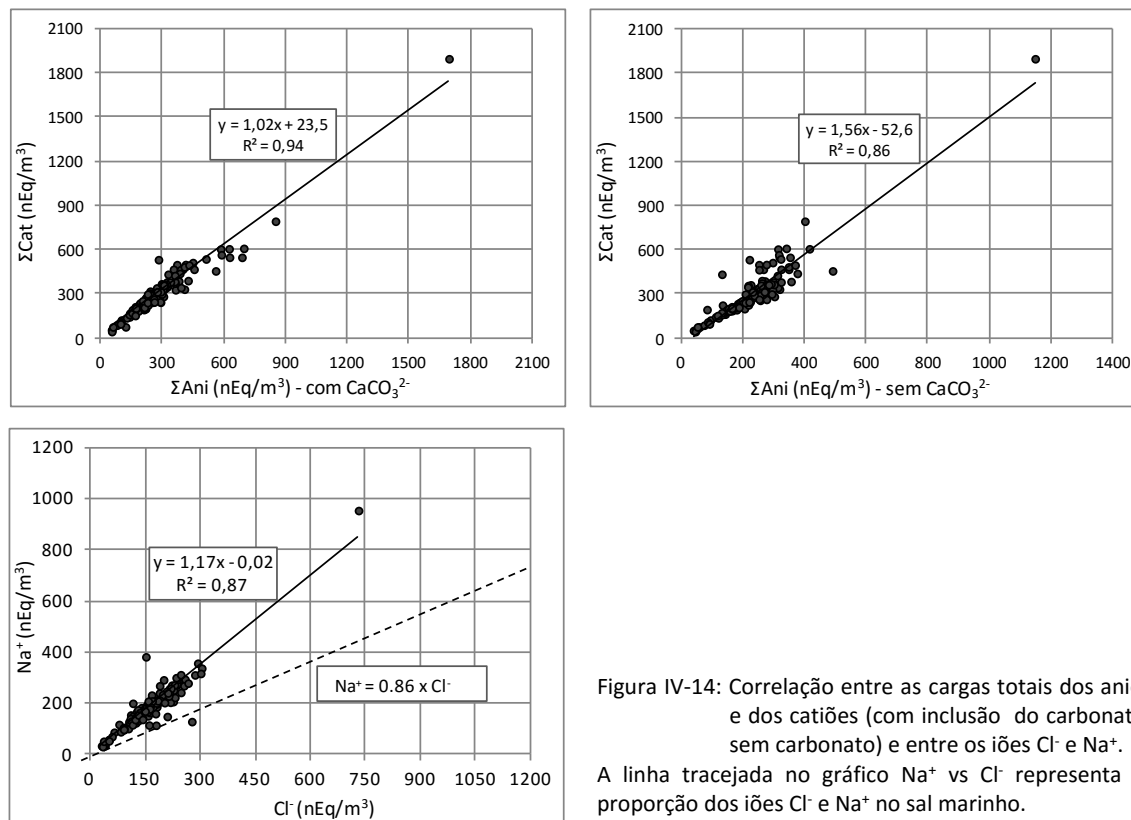
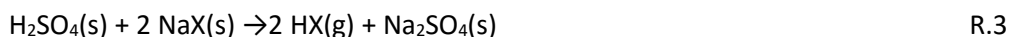


Figura IV-14: Correlação entre as cargas totais dos aniões e dos catiões (com inclusão do carbonato e sem carbonato) e entre os iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ . A linha tracejada no gráfico  $\text{Na}^+$  vs  $\text{Cl}^-$  representa a proporção dos iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  no sal marinho.

Embora se possa admitir que existe um enriquecimento do sódio marinho na fase particulada, devido à contribuição dos materiais da crosta, o desvio da proporção  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  nas amostras em relação ao sal marinho, conforme é evidenciado na Figura IV-14, pode ter origem na volatilização do Cl em consequência das reações químicas envolvendo espécies originárias de fontes primárias e gases na atmosfera. Por exemplo, é reconhecido que os halogenetos de sódio (ex:  $\text{NaCl}$  e  $\text{NaBr}$ ) reagem com relativa facilidade com os óxidos e ácidos de azoto e de enxofre na atmosfera, donde resultam os aerossóis de sulfato e nitrato (Rossi, 2003), de acordo com as equações seguintes:



em que X pode ser Cl ou Br, sendo Cl o mais importante.

Não obstante em termos de PM10 existir um equilíbrio globalmente satisfatório entre as cargas iônicas negativas e positivas, observa-se que a proporção entre os aniões e os catiões apresenta tendências de variação diferentes entre as frações fina e grosseira, prevalecendo um ligeiro défice de aniões na fração fina ( $\Sigma^+/\Sigma^- = 1,07$ ) e acentuado défice de catiões na fração grosseira ( $\Sigma^+/\Sigma^- = 0,78$ ), fruto da importância do ião carbonato nesta fração. A inclusão do ião carbonato no balanço iónico leva a que o défice de catiões na fração grosseira seja consideravelmente maior nas amostras recolhidas sob a influência da poeira mineral ( $\Sigma^+/\Sigma^- = 0,64$ ) do que nas amostras de influência marinha ( $\Sigma^+/\Sigma^- = 0,84$ ), o que denota a influência das fontes de emissão na distribuição por tamanho das espécies químicas presentes no aerossol. Na Tabela IV-5 são apresentados os valores médios da razão  $\Sigma^+/\Sigma^-$  referentes às diferentes frações granulométricas e por classe de amostras.

Tabela IV-5: Balanço iónico relativo às frações granulométricas do impactor Hi-Vol para as diferentes classes de amostras.

Fração de tamanho ( $\mu\text{m}$ )	Balanço iónico ( $\Sigma\text{Cat}/\Sigma\text{Ani}$ ) por classe de amostra		
	AIS (N = 3)	AIM (N = 8)	Global (N = 11)
< 0.49	1,35	0,92	1,04
0.49 – 0.95	1,06	1,09	1,08
0.95 – 1.5	0,98	1,19	1,12
1.5 – 2.5	0,92	1,11	1,05
2.5 – 7.2	0,59	0,79	0,73
7.2 - 10	0,95	1,13	1,08
<b>PM2.5</b>	<b>1,03</b>	<b>1,09</b>	<b>1,07</b>
<b>PM(2.5–10)</b>	<b>0,64</b>	<b>0,84</b>	<b>0,78</b>

N = nº de amostras.

A diferença no balanço iónico entre as frações fina e grosseira é justificada em grande medida pela forma como os diferentes iões se distribuem entre as frações granulométricas e pelas variações sazonais na importância relativa das fontes. Por exemplo, a maior parte do  $\text{CO}_3^{2-}$  e do  $\text{Cl}^-$  concentra-se na fração grosseira (71,4 % e 80 %, respetivamente), enquanto o  $\text{NH}_4^+$  se concentra essencialmente na fração fina. Durante o período de Inverno, o défice de  $\text{Cl}^-$  na fração fina é agravado pela diminuição da concentração do  $\text{SO}_4^{2-}$  (designadamente a parcela não marinha) que é o anião mais importante da fração fina, juntamente com o do  $\text{NO}_3^-$ .

À semelhança do que é referido na literatura, a diminuição do  $\text{Cl}^-$  nas amostras do aerossol analisadas no presente estudo é dependente da distribuição por tamanho das partículas, sendo tendencialmente menor à medida que o tamanho das partículas aumenta. Esta tendência deve-se



às reações heterogêneas entre as partículas de sal marinho e gases ácidos, as quais são as principais vias de formação de partículas secundárias de sulfato e da redução do cloro na fase particulada.

Com base nas reações R1, R2 e R3, é de se admitir que a diminuição da concentração de  $\text{Cl}^-$  na fase particulada seja compensada pela formação do  $\text{NO}_3^-$  e do  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por isso, a tendência de maior déficit de aniões nas amostras de influência marinha pode estar associada à diminuição da concentração do  $\text{CO}_3^{2-}$ , em contraste com a elevada concentração do ião nas amostras recolhidas sob a influência da poeira mineral, apesar de os minerais carbonatados (sobretudo o carbonato de cálcio) serem muito pouco solúveis em água. Por outro lado, vários estudos têm revelado que a presença da poeira mineral induz a um incremento de espécies aniónicas no aerossol, a partir da reação heterogênea de ácidos com partículas de poeira (ex:  $\text{CaCO}_3$ ), o que pode contribuir para um maior equilíbrio entre as cargas positivas e negativas ou, até mesmo para um déficit de catiões em relação aos aniões. Por exemplo, Jordan *et al.* (2003) observaram que na presença da poeira mineral as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e do  $\text{SO}_4^{2-}$  aumentam significativamente, podendo o  $\text{NO}_3^-$  na fase particulada atingir cerca de 72 % da concentração total do ião (fase particulada + fase gasosa, na forma de  $\text{HNO}_3$ ). Estudos desenvolvidos por Sullivan *et al.* (2007) sugerem que mais do que 65 % das partículas de poeira contêm cloro devido à reação do  $\text{HCl}$  com a fase particulada, o que pode traduzir-se em um fator adicional do aumento da concentração de aniões. A influência desta reação pode estar na origem do facto de no presente estudo as concentrações de  $\text{Cl}^-$  serem ligeiramente superiores nas amostras recolhidas sob influência da poeira do que nas amostras de influência marinha,  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respetivamente. Contudo, é de se admitir que o incremento do  $\text{Cl}^-$  nas referidas amostras pode dever-se à presença do  $\text{NaCl}$  mineral (halite).

### **c) Componentes Insolúveis em Água - Comparação entre C-Ion e INAA/PIXE.**

Com excepção do  $\text{NH}_4^+$  e do  $\text{NO}_3^-$ , as restantes espécies medidas pela cromatografia iónica (C-Ion) foram objeto de quantificação pelos métodos INAA (Na e K) e PIXE (Ca, Cl e Mg), tendo em vista a determinação da concentração total dos respetivos elementos. Para o caso do  $\text{SO}_4^{2-}$ , a espécie alvo de análise elementar é o enxofre (S), usando o PIXE. A partir dos resultados dos dois métodos torna-se possível obter a fração insolúvel dos elementos em questão. Para os elementos Na e Cl, a maioria das amostras (cerca de 72 %) apresenta valores inconsistentes da razão C-Ion/INAA e C-Ion/PIXE, respetivamente, visto que as concentrações elementares são inferiores às

concentrações obtidas pela C-Ion. Na Figura IV-15 é apresentado o perfil de distribuição das razões C-Ion/PIXE para os seis elementos que foram medidos pelos dois métodos, onde as anomalias com os três elementos citados (Na, Cl e Mg) se tornam evidentes.

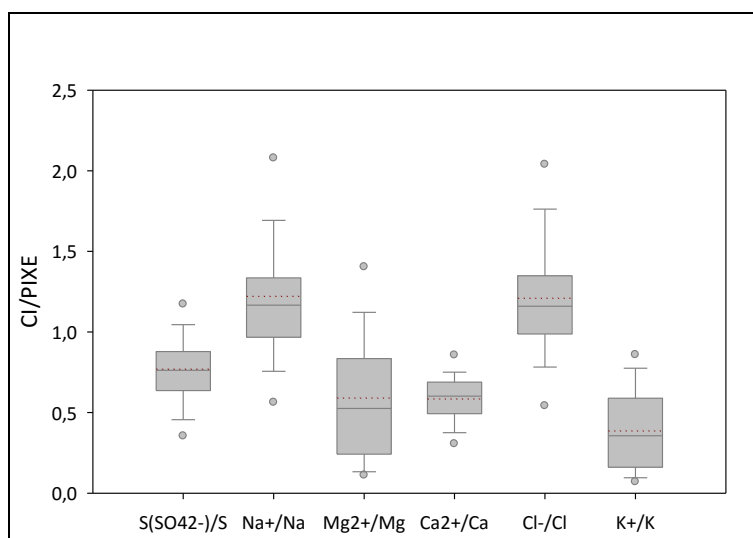


Figura IV-15: Diagrama de caixa indicando a distribuição das razões C-Ion/PIXE, com valores médios indicados por linhas pontilhadas.

A prevalência de valores de C-Ion/PIXE abaixo da unidade é compatível com o princípio de conservação da massa, com base no qual tornam-se inconsistentes as situações em que a fração solúvel de um elemento é superior à respectiva concentração total. Por outro lado, os elementos em destaque apresentam uma tendência de variação sazonal das frações solúvel e não solúvel em água que revela a importância relativa do sal marinho e da poeira mineral para cada uma das parcelas. Com efeito, nas amostras AIS as concentrações médias da fração insolúvel dos elementos K, Mg, Na e Ca são consideravelmente superiores às concentrações médias nas amostras AIM, enquanto as concentrações dos elementos S e Cl não evidenciam variações apreciáveis entre as duas classes de amostras. Relativamente ao S, a diferença entre os valores médios da fração insolúvel nas classes de amostra AIS e AIM sugere a existência de outras formas do elemento para além do sulfato solúvel em água. Acredita-se que, para além do sulfato marinho, o enxofre presente na fase particulada pode ser originário de outras fontes, nomeadamente a poeira mineral (ex: gipsita) e os compostos sulfurados de origem biogénica (Surratt *et al.*, 2008).

## 4.2.2 Carbono elementar e carbono orgânico

Ao longo da campanha CV-Dust, a fração carbonácea do aerossol (EC + OC) apresenta-se em concentrações que variam entre 0,37 e 7,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (valor médio à volta de 1,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Com referência à massa de PM<sub>10</sub>, a contribuição conjunta dos dois componentes do aerossol varia desde valores inferiores a 1 % até cerca de 14,3 %. Para o conjunto das amostras recolhidas com impactor, a fração carbonácea representa apenas cerca de 4 % da massa total das partículas PM<sub>2.5</sub>, sendo a contribuição do EC à volta de 0,6 %. Na Figura IV-16 é apresentada a variação temporal das concentrações de EC e OC ao longo da campanha CV-Dust.

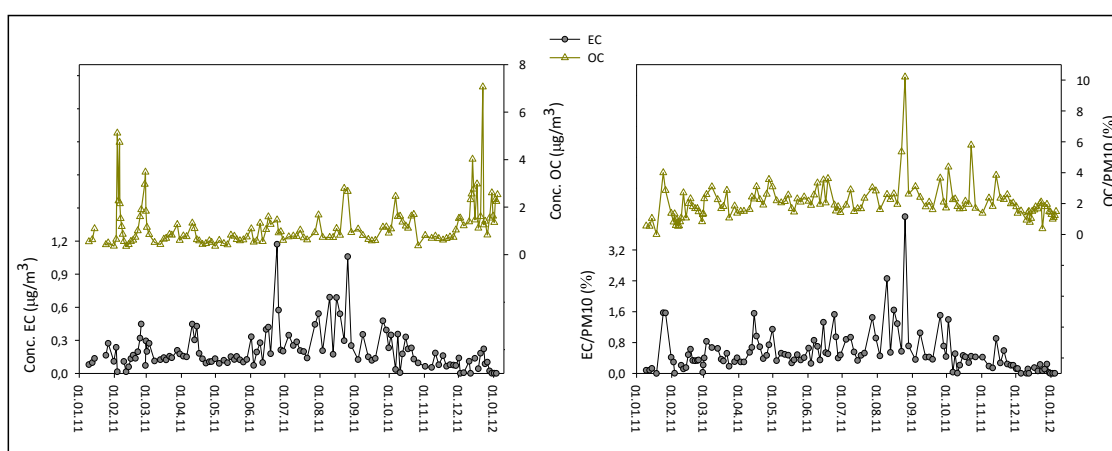


Figura IV-16: Concentrações de EC e OC (esquerdo) e respetivas contribuições para a massa de PM<sub>10</sub> (direito).

Os resultados obtidos são concordantes com os níveis de EC e de MO registados por Muller *et al.* (2010) na Ilha de S. Vicente durante a campanha RHaMBL realizada entre maio e junho de 2007, tendo os autores registado contribuições de EC e MO entre 1,5 % e 6 % da massa total de PM<sub>10</sub>. No presente estudo, o EC apresenta uma contribuição média residual (< 0,5 %), enquanto o OC representa em média cerca de 1,5 % da massa média de PM<sub>10</sub> e cerca de 87 % da massa total da fração carbonácea.

Em comparação com outros estudos, as contribuições de EC e do OC para a massa de PM<sub>10</sub> na Cidade da Praia se situam consideravelmente abaixo dos resultados obtidos em amostras urbanas ou suburbanas de outras regiões do globo e são comparáveis aos níveis de EC e OC encontrados em amostras de regiões costeiras com características similares às da Cidade da Praia. Por exemplo, com base em medições prolongadas da concentração do aerossol carbonáceo em diferentes regiões da Espanha, Querol *et al.* (2013) deduziram concentrações do carbono não mineral que

variam nos seguintes intervalos: 1,1–1,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (regiões remotas); 1,8–2,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (zona rural); 3,3–7,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (zona industrial); 3,0–6,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (áreas urbanas e suburbanas) e 8,3–10,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (áreas de tráfego nos grandes centros urbanos). Pio *et al.* (2007) estimaram em cerca de 41 % a contribuição média anual do aerossol carbonáceo para a concentração de PM<sub>2.5</sub> na região de Aveiro. Com base em estudos levados a cabo em zonas rurais, urbanas e suburbanas da Europa, Putaud *et al.* (2004) admitiram a hipótese de a fração orgânica ser a componente principal do aerossol PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub> nas regiões estudadas, com exceção dos sítios rurais e remotos. Segundo os mesmos autores, o carbono elementar representa entre 5 a 10 % da massa total de PM<sub>2.5</sub> em todas as regiões, registando-se contribuições mais elevadas (15 a 20 %) nas proximidades das rodovias. Raes *et al.* (2009) realizaram estudos em duas regiões da Tanzânia (Morogoro e Dar es Salaam) entre maio e junho (estação húmida) e registaram concentrações médias de OC e EC correspondentes a 6,8 e 0,51  $\text{mg}/\text{m}^3$  em Morogoro, enquanto em Dar es Salaam os dois componentes apresentaram concentrações de 11,9 e 4,6  $\text{mg}/\text{m}^3$ , respetivamente. A massa de PM<sub>10</sub> na região de Morogoro é composta em cerca de 48 % pelo aerossol orgânico (expresso em termos de OM) e 2 % pelo EC, enquanto em Dar es Salaam as contribuições de OM e EC foram de 37 % e 9 %, respetivamente. Por sua vez, Kumar e Deshmukh (2010) assinalaram concentrações elevadas de EC numa região urbana da Índia, entre 14,4 e 48,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Contrariamente ao assinalado nos estudos anteriores, o OC apresenta-se em concentrações menores do que EC, entre 1,7 e 9,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo as concentrações de PM<sub>10</sub> e de PM<sub>2.5</sub> variáveis no intervalo de 133 a 492  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e 87 a 160  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respetivamente.

Tendo em conta que a queima dos combustíveis fósseis é recorrentemente apontada na literatura como a principal fonte de emissão do EC para a atmosfera, as concentrações de EC registadas durante a campanha CV-Dust denotam a existência de um nível relativamente baixo de poluição atmosférica associada às emissões antropogénicas do aerossol carbonáceo na área de estudo.

À semelhança dos restantes componentes do aerossol analisados no presente estudo, a concentração de cada uma das frações carbonáceas (EC e OC) varia consideravelmente ao longo do ano (Figura IV-16), com os dois constituintes a apresentarem tendências diferentes. As concentrações mais elevadas de EC correspondem às amostras recolhidas entre 24 e 25/06/2011 (duração de 28h) e entre 28 e 31/08/2011 (duração de 72h) cujos valores são 1,17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e 1,05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respetivamente.

O perfil de variação da concentração do OC ilustrado na Figura IV-16 é muito semelhante ao da Figura IV-2, registando-se coincidências dos respetivos picos de concentração nos períodos correspondentes aos eventos de poeira mineral. As semelhanças observadas traduzem-se na forte correlação existente entre as concentrações de OC e do aerossol, seja considerando este em termos de PM<sub>10</sub>, seja em termos da fração fina (0.95–1.5 µm e 1.5–2.5 µm) ou da fração grosseira. Para as frações submicrométricas (PM<sub>1</sub>) não existe correlação satisfatória entre OC e partículas totais de cada fração, sendo os valores de R<sup>2</sup> inferiores a 0,3 para as duas frações (0.49–0.95 µm e <0.49 µm). Por outro lado, observa-se que o OC apresenta correlação muito forte com algumas espécies individuais, designadamente com as espécies representativas da poeira mineral (Si, Al, Fe, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e Ca<sup>2+</sup>), mas tem correlação moderada com os iões representativos do sal marinho (Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>) e correlação fraca com os iões inorgânicos secundários (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Sendo o solo reconhecidamente uma fonte natural importante de matéria orgânica (desde de detritos animais e vegetais ao humus), a forte correlação entre o OC e os elementos maioritários da crosta terrestre põe em evidência a origem mineral de fração importante do constituinte em apreço. Correlações fortes entre o OC e os elementos da crosta (ex: Fe e Ti) foram observadas por Cheung *et al* (Cheung *et al.*, 2011) em aerossol atmosférico na região de Los Angeles, um facto que os autores atribuíram à presença de substâncias húmicas. A correlação moderada do OC com os iões do sal marinho pode dever-se ao facto de o aerossol marinho apresentar níveis apreciáveis de matéria orgânica, estando esta associada sobretudo à atividade biogénica em meio oceânico. A importância destas fontes para a concentração do OC no aerossol amostrado justifica o facto de uma fração considerável deste constituinte (31,4 % da respetiva concentração total) se encontrar na fração grosseira e o facto de os níveis deste componente serem mais elevados durante o período em que se registaram mais fluxos de poeira do Norte de África.

Tendo em conta a importância dos processos fotoquímicos na efetividade das reações secundárias como via de formação de OC, a maior concentração do OC no período marcado pela bruma seca pode ser um indicador de que as fontes primárias deste componente do aerossol prevalecem sobre as reações secundárias. Por outro lado, é de se admitir que durante o período menos quente a taxa de degradação das macro-moléculas orgânicas (ex: açúcares, aminoácidos e ácidos fúlvicos) é menor, o que se traduz no aumento do tempo de vida dessas espécies e, consequentemente, aumento das respetivas quantidades na fase particulada. Uma perspetiva mais detalhada sobre a origem e transformações da matéria orgânica em meio marinho pode ser obtida nas publicações de Duursma e Dawson (1981) e de Clark e Zika (2000).

---

### 4.2.3 Elementos Metálicos

À semelhança dos outros constituintes do aerossol, os metais apresentam-se nas amostras em proporções que variam consideravelmente ao longo do tempo, com concentrações entre 2,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e 224  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo a contribuição global para a massa de PM<sub>10</sub> variável entre 17 % e 67 %. Os valores médios da concentração, os máximos e mínimos relativos a cada espécie metálica encontram-se sistematizados na Tabela IV-4, enquanto na Figura IV-17 são apresentados os perfis de variação das respetivas concentrações em função das classes de amostras (AIS e AIM). A importância relativa das fontes principais para a concentração dos metais é discutida na secção 4.5.

Tendo em conta que os elementos analisados apresentam concentrações que diferem entre si até um fator de  $10^4$ , revela-se conveniente proceder à classificação dos mesmos em duas categorias, conforme o esquema recorrentemente adotado na literatura: elementos metálicos maioritários e elementos metálicos vestigiais. Do primeiro grupo fazem parte os elementos Si, Na, Al, Fe, Ca, Mg, K, Ti e Mn, enquanto do segundo grupo fazem parte os elementos Ba, Zn, Zr, Pb, Cu, Ce, Ni, Cr, V, Co, Sc, As, Sm e Sb. Em cada um dos grupos, os elementos estão apresentados por ordem decrescente das respetivas concentrações médias para o período da campanha CV-Dust. Para os elementos com fração solúvel em água, foram adotadas as concentrações da forma iónica como sendo a concentração total nas amostras cujas concentrações obtidas pelo INAA ou PIXE são inferiores às medições da cromatografia iónica.

De entre os elementos metálicos, os mais importantes, do ponto de vista das respetivas contribuições para a massa do aerossol, são os elementos maioritários do sal marinho (i.é, Na, Mg, Ca e K), os quais se encontram igualmente nos materiais da crosta terrestre, juntamente com o Si, Al e Fe, estes últimos existindo em maior quantidade (Figura IV-17.a). No presente estudo, os elementos Na, Mg e K concentram-se predominantemente no sal marinho, cerca de 83,2 %, 87,6 % e 54,7 %, das respetivas concentrações médias totais, o que se traduz numa maior abundância destes elementos nas amostras da classe AIM (Figura IV-17.c). A fração restante de cada um dos três elementos está associada sobretudo à poeira mineral, embora a contribuição de outras fontes (ex: queima da biomassa) possa ter algum significado, um facto que é evidenciado sobretudo pela correlação que os referidos elementos têm com o ião  $\text{CO}_3^{2-}$ .

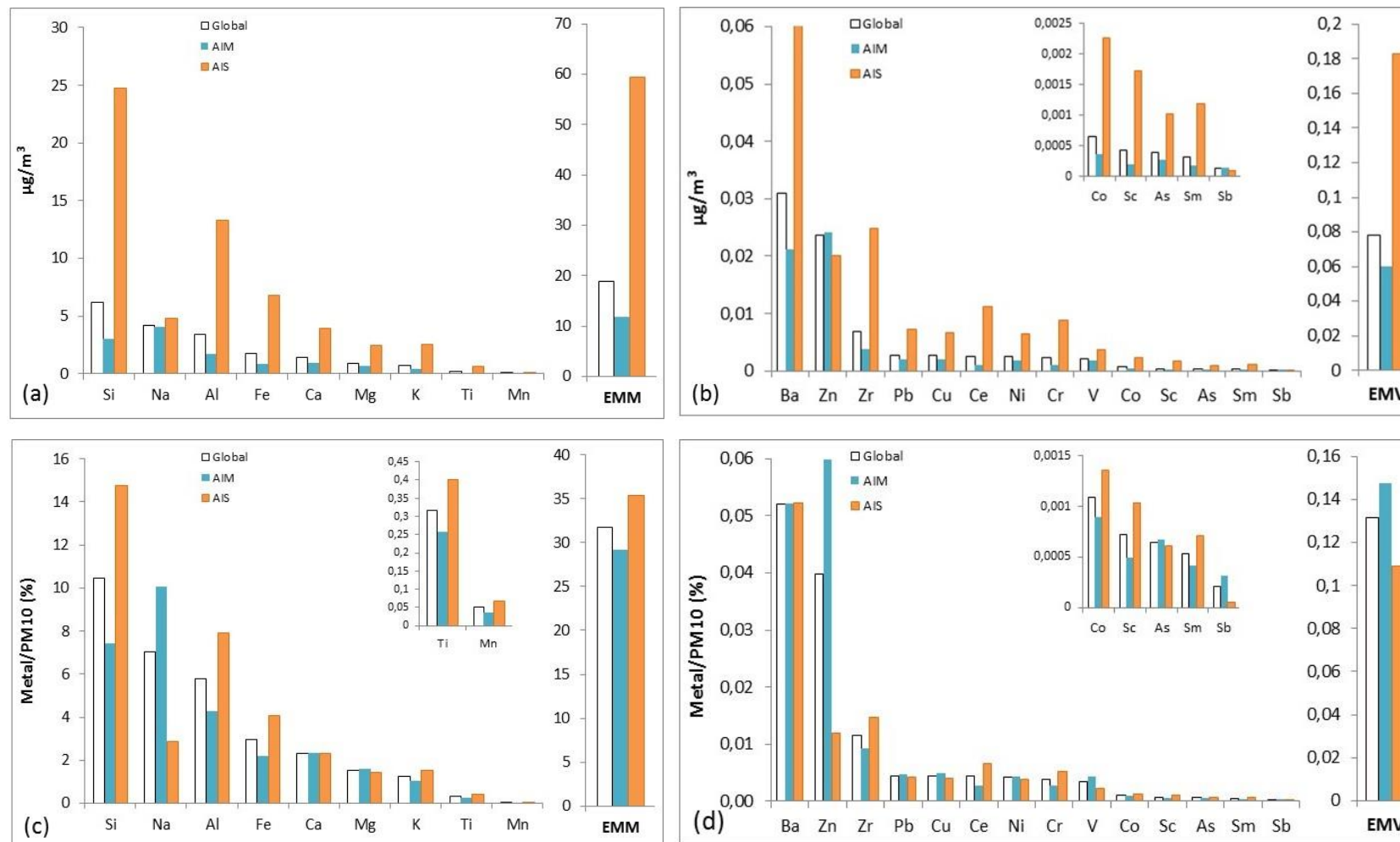


Figura IV-17: Concentrações médias dos metais por classes de amostra e respectivas contribuições para a massa de PM10.  
EMM – elementos metálicos maioritários; EMV – elementos metálicos vestigiais.

Contrariamente aos metais alcalinos e alcalino-terrosos, cuja presença no aerossol se deve em grande parte ao sal marinho, a principal forma de ocorrência dos metais de transição na natureza é através dos minerais que constituem a crosta terrestre, sobretudo os respectivos óxidos (Moreno *et al.*, 2006; Rudnick e Gao, 2003). Isto pode justificar o facto de esses elementos se apresentarem em maior abundância nas amostras da classe AIS (Figura IV-17). Contudo, a presença de alguns elementos vestigiais tais como Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn no aerossol atmosférico é frequentemente atribuída às emissões antropogénicas (Castillo *et al.*, 2008), nomeadamente a queima dos combustíveis fósseis e a transformação de matéria-prima industrial (Nriagu e Pacyna, 1988), para além de serem também originários do solo. Importa ainda ter em conta que muitos dos metais vestigiais são utilizados em produtos com larga aplicação, tais como nos fertilizantes, pesticidas, pigmentos, aditivos químicos, etc., o que leva a que estejam presentes em resíduos depositados no solo e, conseqüentemente, estarem sujeitos à introdução na atmosfera pela ação do vento ou através da atividade humana ligada aos transportes, agricultura e construção. Por outro lado, a presença na atmosfera de elementos vestigiais pode estar associados às emissões oceânicas, em consequência das descargas de efluentes domésticos e industriais em meio aquático (Nriagu e Pacyna, 1988). A combinação dos fatores citados, pode justificar o facto de as proporções dos elementos vestigiais nas amostras da classe AIM serem mais significativas do que nas amostras AIS, contrariamente ao que sucede com os elementos maioritários da crosta. Baseando-se na consideração dos fatores de enriquecimento dos elementos nas amostras, em comparação com o solo e tomando o Fe como elemento de referência, Almeida-Silva *et al.* (2013) sugerem que as diferenças observadas na variação temporal das concentrações do Zn e do Sb se devem à influência de fontes antropogénicas.

Tendo em vista a avaliação das fontes que contribuem para a concentração dos elementos metálicos presentes nas amostras de estudo, foram calculados os fatores de enriquecimento com base na equação III.24, tomando o alumínio como elemento de referência e a composição do solo da região ocidental do Sara apresentada nos estudos de Moreno *et al.* (2006). Os resultados desta operação encontram-se evidenciados na Figura IV-18.



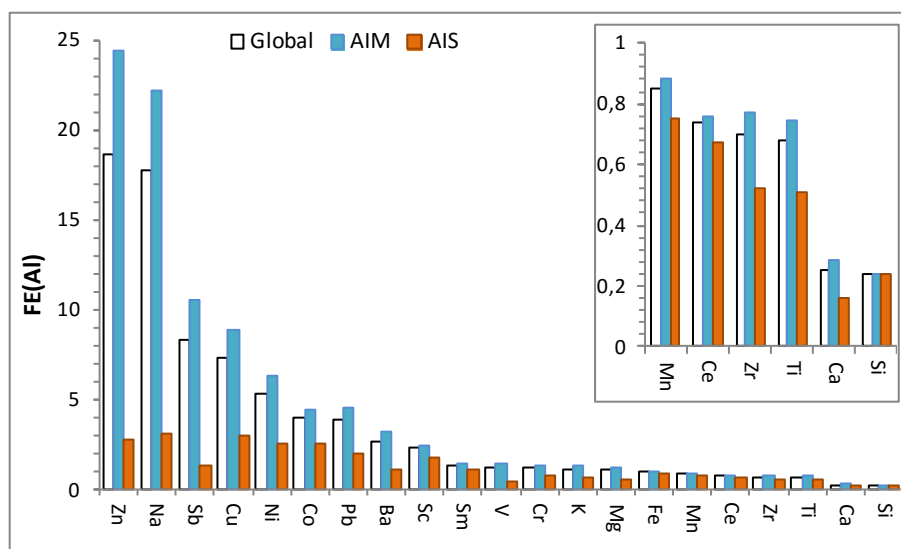


Figura IV-18: Valores médios dos fatores de enriquecimento (FE) dos elementos da crosta nas amostras CV-Dust com relação à composição do solo na região ocidental do Sara (Moreno *et al.*, 2006), usando o alumínio como referência.

Com base nos resultados de FE obtidos em cada amostra, verifica-se que os níveis de enriquecimento dos elementos maioritários (excetuando o caso do Na) evidenciam poucas oscilações ao longo da campanha e são relativamente baixos ( $FE < 2$ ) quando comparados com os fatores de enriquecimento dos elementos vestigiais (salvo raras exceções, tais como Zr e Ce), cujos valores de FE variam significativamente de amostra para amostra. Este facto reflete-se nas diferenças dos valores médios de FE correspondentes às amostras AIS e AIM, destacando-se os casos do Zn, Sb e V, conforme é evidenciado na Figura IV-18, e denota uma maior dependência das concentrações dos elementos vestigiais no aerossol em relação a outras fontes de emissão, para além do solo. Tendência semelhante foi assinalada por Caballero *et al.* (2012) relativamente à proporção dos elementos Fe, Ti e Al, tendo estes autores admitido que o transporte a longa distância da poeira pode contribuir para a homogeneização do aerossol do Sara, o que pode justificar a fraca variação na proporção dos elementos Fe e Al em amostras de aerossol sujeitas à influência do Norte de África. Refira-se que, para as amostras da classe AIS, as concentrações médias de Al e Fe representam cerca de 7,9 % e 4,1 % da massa de PM<sub>10</sub>, respetivamente. Estes resultados são muito próximos dos valores referidos por Guieu *et al.* (2002) em estudos sobre a poeira do Sara em amostras de aerossol recolhidas na região da Corsica: Al = 7,09 ( $\pm 0,79$ )% e Fe = 4,45 ( $\pm 0,49$ )%.

A tendência observada na variação dos constituintes minerais no presente estudo é concordante com os resultados disponíveis na literatura sobre a influência da poeira do Norte de África na

composição do aerossol na região atlântica. Por exemplo, em estudos realizados no arquipélago de Cabo Verde (ilha do Sal), Chiapello *et al.* (1997) observaram que a poeira originária do norte e ocidente do Sara apresenta nível mais elevado de cálcio (tomando as razões Ca/Al, Fe/Ca e K/Ca como termos de comparação) do que a poeira originária do Sahel, enquanto a poeira da região do centro e sul do Sara apresenta níveis moderados do referido elemento. Com base nas trajetórias reversas das massas de ar, os referidos autores identificaram três setores de origem da poeira transportada do Norte de África (norte/ocidente e centro/sul do Sara e região do Sahel), para os quais os valores de Ca/Al são, respetivamente, 0,60, 0,36 e 0,20 e os valores de Si/Al são 2,32, 2,1 e 2,03, respetivamente. Segundo Moreno *et al.* (2006), o cálcio é um mineral abundante na região ocidental do Sara. Por seu turno, o ferro é recorrentemente referido na literatura como sendo um indicador do aerossol mineral, sendo o respetivo teor na poeira desértica estimado à volta de 4,5 % (Guieu *et al.*, 2002; Moreno *et al.*, 2006), num intervalo que inclui valores desde 2 % até aproximadamente 8 %. No presente estudo, a contribuição deste metal para a massa do aerossol mineral situa-se entre 2,4 % e 10,5 %, sendo o valor médio à volta de 6,4 %.

---

### 4.3 BALANÇO MÁSSICO DOS CONSTITUINTES DO AEROSSOL

Tendo em conta os aspetos anunciados na parte introdutória da secção 3.4.4, relativamente ao procedimento para a quantificação indireta das categorias de componentes do aerossol, o balanço mássico das amostras foi feita considerando os seguintes grupos de constituintes:

- i) sal marinho (SMR) - a massa deste componente corresponde à soma das frações marinhas dos iões solúveis em água, designadamente dos iões que são constituintes maioritários da água do mar ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) e do ião carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}_{\text{sm}} = 0,013 \times \text{Na}^+_{\text{sm}}$ ), sendo a parcela correspondente a cada ião calculada através da equação III.22;
- ii) poeira mineral (MIN) - a respetiva massa corresponde à soma das massas ponderadas dos elementos metálicos da crosta terrestre (metais maioritários e metais vestigiais) e das frações minerais do cloro e enxofre. Para os elementos metálicos, a ponderação da massa dos respetivos compostos foi feita com base nos fatores de conversão indicados na Tabela III.3;
- iii) iões inorgânicos secundários (IIS) - este grupo é composto pelos iões  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , e pela fração não marinha do ião sulfato:  $\text{SO}_4^{2-}_{\text{nm}} = \text{SO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-}_{\text{sm}}$ ;
- iv) aerossol carbonáceo (EC + MO) – esta fração foi quantificada em termos da massa do EC determinado pelo método termo-ótico e da massa da matéria orgânica, sendo esta última deduzida através da massa do OC ( $\text{MO} = 1,6 \times \text{OC}$ ) também medida pelo método termo-ótico.

Com base na diferença entre a concentração de PM<sub>10</sub> e a concentração total dos quatro grupos de constituintes identificados. Na Tabela IV-6 são apresentadas as concentrações mássicas de cada um dos grupos constituintes das amostras e os respetivos intervalos de contribuição para a concentração de PM<sub>10</sub>, enquanto na Figura IV-19 são evidenciadas as diferenças na proporção entre os grupos de constituintes consoante as classes de amostras.

Com base na Figura IV-19, observa-se que a poeira mineral se apresenta em proporções consideráveis nas amostras de influência essencialmente marinha, o que pode ser reflexo das emissões locais, para além da concentração de fundo da poeira mineral na atmosfera da região.

Tabela IV-6: Valores médios e intervalos de variação das concentrações dos grupos de constituintes e respectivas contribuições para a massa de PM10.

	Concentração ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			% em PM10
	Média	$\pm$ Desv	Mín. – Máx.	Mín. – Máx.
MIN	27,7	$\pm$ 43,1	2,2 – 382	7 – 95
SMR	10,2	$\pm$ 6,8	1,2 – 48,6	0,3 – 63
IIS	2,4	$\pm$ 2,1	0,3 – 18,5	0,2 – 14,0
EC + MO	1,8	1,4	0,6 – 11,3	0,6 – 19,3
N-Ident.	17,3	$\pm$ 20,7	0,2 – 168	0,1 – 67

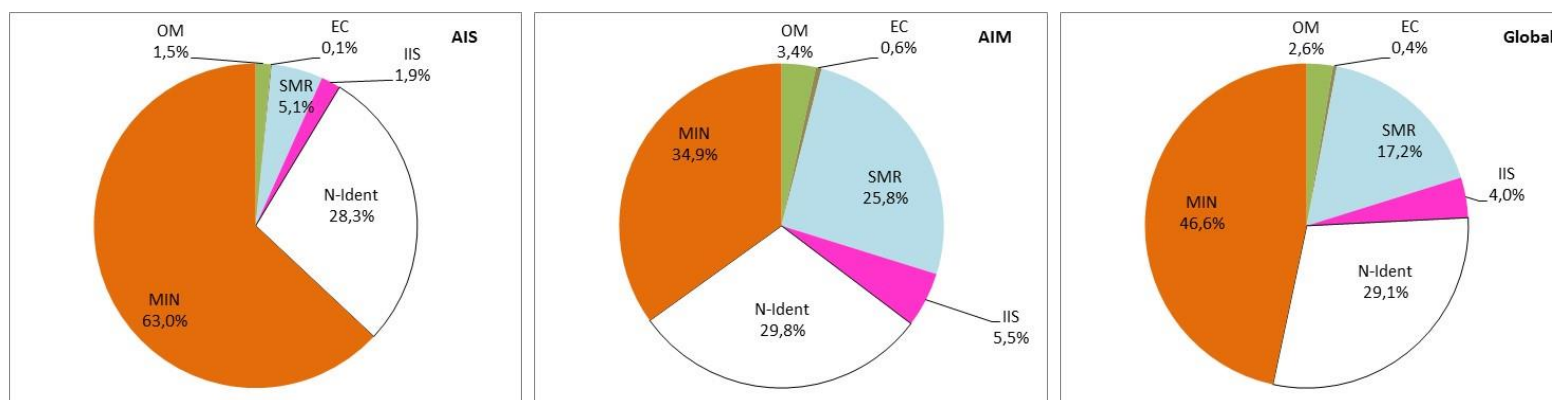


Figura IV-19: Contribuição média dos grupos de constituintes para a concentração média de PM10.

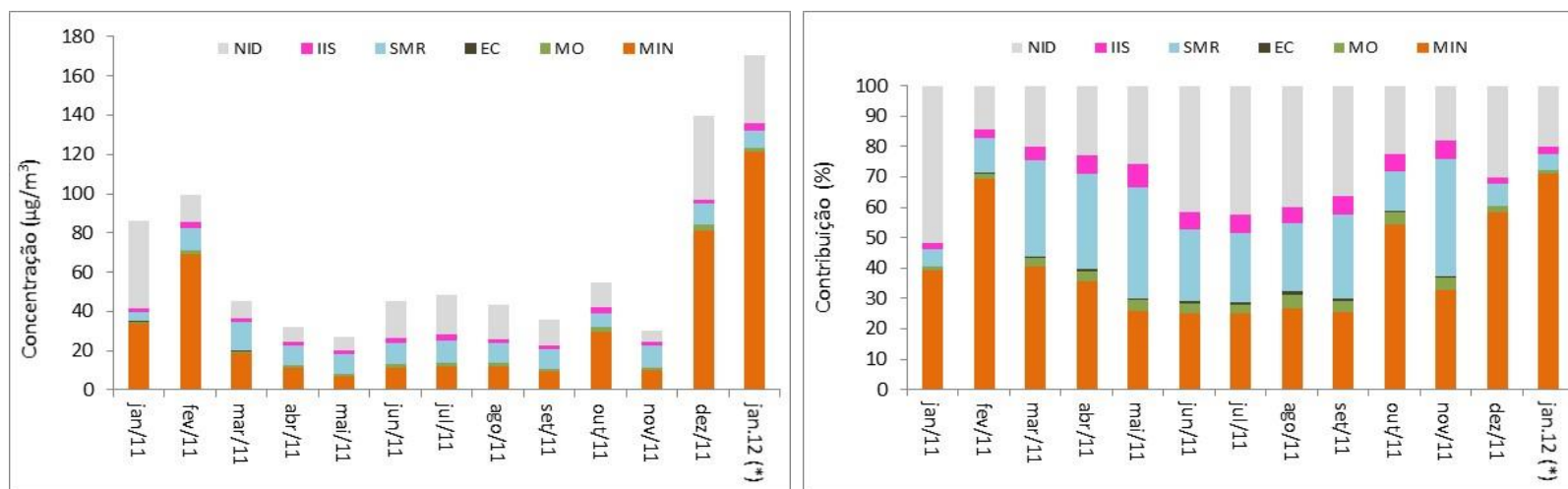


Figura IV-20: Variação temporal da concentração dos grupos de constituintes do aerossol. NID representa os constituintes não identificados.

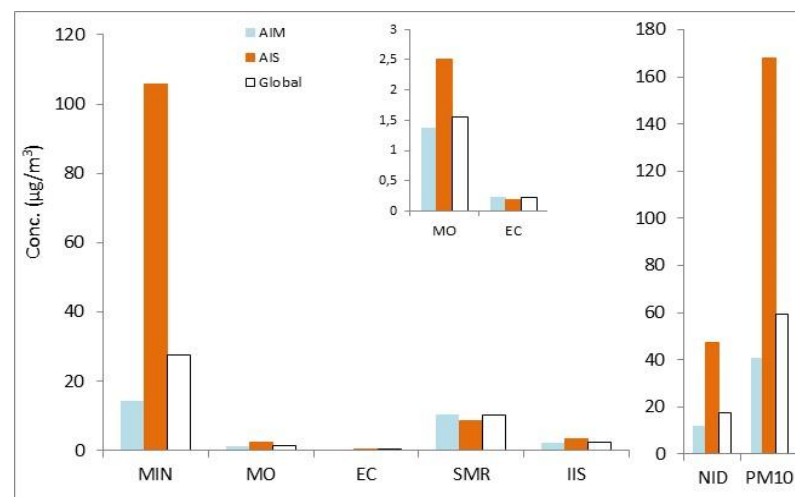


Figura IV-21: Variação das concentrações dos grupos de constituintes do aerossol por classes de amostras.

À semelhança das espécies individuais cujas concentrações apresentam uma grande variabilidade ao longo da campanha realizada na Cidade da Praia em 2011, os grupos de constituintes variam grandemente, tanto em termos de concentração absoluta, como em termos das contribuições para a massa de PM<sub>10</sub>, conforme é evidenciado pelos respetivos desvios-padrão e demonstrados através da Figura IV-20.

Em termos globais, regista-se uma boa correspondência entre a massa de PM<sub>10</sub> que é reconstituída com base nos grupos de constituintes e a massa de PM<sub>10</sub> obtida através da pesagem dos filtros, conforme é evidenciado na Figura IV-22. Contudo, a diferença entre a massa pesada e a massa reconstituída resulta numa fração substancial de constituintes não identificados, cuja contribuição média é estimada em cerca de 29 ( $\pm 12,7$ )%. Resultados similares de balanço mássico são recorrentemente indicados na literatura. Por exemplo, no trabalho de Rodríguez *et al.* (2004), com amostras de aerossol recolhidas em três regiões a leste de Espanha, a massa reconstituída de PM<sub>10</sub> representa entre 74 e 83 % da massa de PM<sub>10</sub> medida pelo método gravimétrico. Em estudos mais recentes com amostras PM<sub>2.5</sub> na região de Atenas, Remoundaki *et al.* (2013) obtiveram resultados de balanço mássico em que cerca de 73 % da massa do aerossol resulta da contribuição dos constituintes identificados.

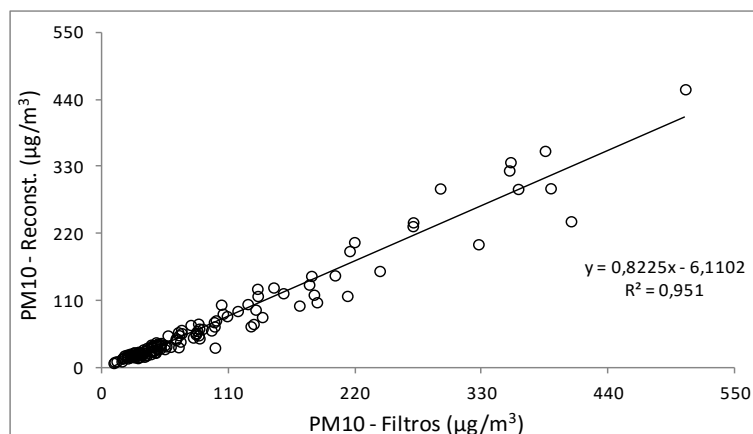


Figura IV-22: Correlação entre a massa do aerossol pesado nos filtros e a massa reconstituída com base nos grupos de constituintes.

- **Aerossol marinho**

Com base nos resultados do balanço mássico, o sal marinho apresenta-se como sendo o segundo componente mais abundante do aerossol atmosférico recolhido na Cidade da Praia. Com exceção da amostra do dia 05/02/2011 que apresentou a mais elevada concentração do

componente em destaque, mas também simultaneamente as mais elevadas concentrações da poeira mineral ( $382,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e dos iões inorgânicos secundários ( $18,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), as restantes amostras apresentam concentrações de sal marinho abaixo de  $21,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Em termos de comportamento individual de cada grupo de constituinte, verifica-se que o sal marinho se apresenta em concentrações que oscilam ao longo do período da campanha, com valores entre  $1,2$  a  $48,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo o valor médio global à volta de  $10,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Concentrações similares de aerossol marinho em amostras PM10 foram registadas por Querol *et al.* (2004) em estudos realizados nas Ilhas das Canárias (Izaña e Stª Cruz de Tenerife), com valor médio anual (referente a 2001) à volta de  $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ao longo da campanha CV-Dust, a contribuição do aerossol marinho para a massa de PM10 varia entre valores residuais (abaixo de 1 %) e 63 %, com o valor médio anual de 17,2 %. As contribuições mais baixas foram registadas nas amostras recolhidas durante os eventos de poeira mineral, sendo sistematicamente inferiores a 13 %.

Não obstante a grande variação temporal das concentrações de sal marinho registadas na Cidade da Praia, a variação sazonal deste componente do aerossol é pouco significativa, contrariamente ao perfil de variação observado para os constituintes minerais. A diferença entre a concentração média de SMR na estação mais “salina” (primavera) e a concentração média na estação menos “salina” (outono) é de apenas  $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , o que denota uma certa estabilidade dos mecanismos da emissão deste componente a partir do oceano. Contudo, a respetiva contribuição do para a massa das amostras varia consideravelmente entre uma estação e outra, o que se deve sobretudo à grande variabilidade sazonal do peso da poeira do Norte de África na massa total do aerossol. A maior concentração média do sal marinho entre os meses de março a junho justifica-se pela prevalência de condições meteorológicas favoráveis, tais como o aumento da velocidade do vento (média =  $18 \text{ km}/\text{h}$ ), o que favorece a agitação da superfície do mar e rebentamento das bolhas, e a secura (diminuição da humidade relativa do ar e ausência de precipitação), o que reduz a dissolução das partículas de sal e a deposição das mesmas por via húmida. Condições meteorológicas inversas foram registadas no período de outono, com uma ligeira diminuição na velocidade do vento (média =  $16,6 \text{ km}/\text{h}$ ) e presença da chuva, o que justifica a menor concentração do sal marinho na referida época do ano. Na Tabela IV-7 são apresentados os resultados da distribuição dos iões maioritários pelas frações marinha e não marinha. A concentração de cada ião na fração não marinha corresponde à diferença entre a concentração total do ião na amostra e a concentração atribuída ao sal marinho, esta última obtida com base na equação III.22.

Tabela IV-7: Valores médios de concentração e distribuição dos iões inorgânicos solúveis em água pelas frações marinha e não marinha.

Ião	Sal marinho		Aerossol não marinho	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%
$\text{CO}_3^{2-}$	$0,005 \pm 0,002$	0,6	$0,7 \pm 2,6$	99,4
$\text{Cl}^-$	$5,1 \pm 2,7$	95,8	$0,2 \pm 1,4$	4,2
$\text{SO}_4^{2-}$	$0,90 \pm 0,5$	47,8	$1,0 \pm 1,2$	52,2
$\text{Na}^+$	$3,6 \pm 1,8$	89,8	$0,4 \pm 1,2$	10,2
$\text{K}^+$	$0,13 \pm 0,07$	68,2	$0,06 \pm 0,16$	31,8
$\text{Mg}^{2+}$	$0,4 \pm 0,2$	94,0	$0,02 \pm 0,13$	6,0
$\text{Ca}^{2+}$	$0,14 \pm 0,07$	17,5	$0,6 \pm 1,6$	82,5
<b>Total</b>	<b><math>10,2 \pm 5,3</math></b>	<b>69,5</b>	<b><math>3,1 \pm 5,3</math></b>	<b>30,5</b>

Tendo em conta que grande parte do  $\text{Cl}^-$  associado ao sal marinho se perde da fase particulada por volatilização, a quantificação da fração marinha deste ião a partir da razão  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  na água do mar pode induzir a uma estimativa por excesso da respetiva fração marinha ocasionada pela inclusão de parcelas do  $\text{Cl}^-$  não marinho. Este facto é demonstrado pela prevalência de valores nulos ou negativos de concentração de  $\text{Cl}^-$  não marinho nas amostras de influência essencialmente marítima. Tendo em conta a equação III.22, os valores negativos de  $\text{Cl}^-$  não marinho referem-se às amostras nas quais a concentração total do referido ião é inferior a  $1,8 \times \text{Na}^+_{\text{sm}}$ , o que representa um défice do ião relativamente à sua proporção no sal marinho. Com base nos cálculos já anunciados, verifica-se que cerca de 77 % da totalidade das amostras recolhidas apresentam concentrações de  $\text{Cl}^-$  abaixo da respetiva proporção no sal marinho, sendo o défice global do ião estimado em cerca de 22 %, mas com variações substanciais entre as amostras de influência essencialmente marítima (23 %) e as amostras recolhidas sob a influência da bruma seca (12 %). Muller *et al.* (2010) estimaram défices de  $\text{Cl}^-$  em amostras recolhidas no CVAO à volta de 1 % e 8 % para as frações de tamanho 3,5–10  $\mu\text{m}$  e 1,2–3,5  $\mu\text{m}$ , respetivamente, enquanto o défice global para PM10 se situa à volta de 21 %.

- **Aerossol mineral**

A concentração dos constituintes minerais do aerossol é determinada essencialmente pela parcela correspondente aos elementos maioritários da crosta terrestre, os quais representam cerca de 97 % da concentração média anual do grupo e cerca de 45 % da concentração média anual de PM10. Em contraste, a parcela mineral correspondente aos elementos vestigiais



apresenta uma contribuição residual tanto para a massa da fração mineral, como para a massa de PM10, cerca de 3 % e 1,4 %, respetivamente.

Devido à grande variabilidade da concentração dos elementos maioritários da crosta terrestre (cf. secção 4.2.3), a concentração da componente mineral do aerossol varia consideravelmente, desde 2,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e 382  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com uma concentração média anual à volta de 28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Comparativamente à concentração total de PM10, a fração mineral do aerossol varia desde valores inferiores a 10 % até cerca de 95 % (média do ano à volta de 47 %), sendo os níveis mais elevados observados durante os períodos de bruma seca em que representam cerca de 63(±16) %, enquanto nos períodos sob prevalência da influência marítima representam em média 35(±15) %. Em estudos sobre o transporte da poeira mineral do Sara sobre a região sul do continente americano (Brasil e Suriname), Formenti *et al.* (2001) registaram concentrações de poeira mineral à volta de 70 % da massa de PM10 durante os eventos de poeira e à volta de 20 % na ausência da poeira. Com base na ponderação da massa do material da crosta a partir das massas dos elementos maioritários presentes no aerossol (Al, Si, Ca, Ti e Fe) os mesmos autores obtiveram uma estimativa da contribuição da fração mineral para a massa de PM10 entre 50 e 60 % durante os períodos de poeira e abaixo de 8 % na ausência da poeira.

- **Iões inorgânicos secundários**

Os iões inorgânicos secundários representam uma fração significativa do aerossol na região de estudo, com concentrações entre 0,3 e 18,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo a concentração média global à volta de 2,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . De entre as espécies constituintes do grupo em referência, o nitrato é o mais importante, com uma contribuição à volta de 50 % para a massa da categoria e cerca de 2 % para a massa de PM10. Os iões sulfato e amónio representaram cada um cerca de 41 % e 9 % da massa da categoria e cerca de 1,6 % e 0,4 % da massa total de PM10, respetivamente.

Ao longo do ano, as concentrações dos IIS exibem uma variação temporal cujo perfil é muito semelhante ao observado para o material da crosta. Tendo em conta que a via principal de formação do sulfato não marinho e do nitrato são as reações atmosféricas em que participam os gases precursores (SOx e NOx) e algumas espécies tais como o NaCl marinho e o NH<sub>3</sub> (Alastuey *et al.*, 2004; Pio e Lopes, 1998; Rossi, 2003), as semelhanças anteriormente referidas podem dever-se à participação da poeira mineral como superfície catalítica, mas também como reagente

(Goodman *et al.*, 2001; Usher *et al.*, 2003), o que promove as reacções atmosféricas que originam os iões secundários em estudo.

Apesar de as concentrações das partículas atmosféricas serem afetadas por variações temporais na extensão das fontes de emissão e/ou pela eficácia dos processos secundários no ambiente atmosférico, as variações sazonais das concentrações dos iões inorgânicos solúveis podem ter uma influência adicional de fatores meteorológicos tais como a temperatura, a humidade relativa do ar e a velocidade do vento.

- **Aerossol carbonáceo**

Para o período da campanha, o componente carbonáceo do aerossol na Cidade da Praia registou grandes oscilações, variando de 0,6 até 11,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo a concentração média global à volta de 1,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com o EC a apresentar-se nalgumas amostras em concentrações abaixo do limite de quantificação do método utilizado. Comparativamente à massa total das amostras, a fração carbonácea do aerossol representa em média cerca de 3 % da massa de PM10 amostrado ao longo da campanha, com contribuições numa gama que vai desde níveis inferiores a 1 % até pouco mais de 19 %. A matéria orgânica representa em média cerca de 87 % da fração carbonácea e 2,6 % da massa de PM10, enquanto o EC se encontra presente em quantidades vestigiais, com contribuições para a massa de PM10 sempre inferiores a 4 %.

A forte correlação entre o OC e os elementos representativos da crosta terrestre (cf. secção 4.2.2) traduz-se numa grande semelhança entre os perfis de variação temporal da concentração da matéria orgânica e da concentração da fração mineral. Contudo, verifica-se que a razão MO/MIN varia consideravelmente entre as amostras de influência marinha e as amostras recolhidas sob influência da poeira do Norte de África, sendo a razão média para as amostras do primeiro grupo cerca de cinco vezes superior à razão média para as restantes amostras. Embora se possa admitir a ocorrência de um enriquecimento de matéria orgânica nas amostras devido às emissões marinhas, a diminuição substancial da razão MO/MIN das amostras de influência marinha para as de influência continental deve-se sobretudo ao aumento desproporcional da carga de poeira mineral nas amostras do segundo grupo, na ordem de 7,5 vezes.

As concentrações da fração carbonácea registadas no presente estudo, particularmente as do EC, são mais baixas do que as concentrações registadas em outras regiões urbanas citadas na

literatura. Por exemplo, vários estudos apontam para níveis consideráveis de EC em centros urbanos da Europa (C.A. Pio *et al.*, 2007; Putaud *et al.*, 2010; Viana *et al.*, 2007), em África (Raes *et al.*, 2009) e na Ásia (Ho *et al.*, 2003; Kumar e Deshmukh, 2010; Zhang *et al.*, 2007), sendo as emissões pela queima de combustíveis fósseis recorrentemente mencionadas na literatura. Pio *et al.* (2007) estimaram que as concentrações de aerossol carbonáceo (EC + MO, sendo  $MO = 1,6 \times OC$ ) em Aveiro representam entre 29 % e 51 % da concentração de  $PM_{2,5}$ , sendo os valores indicados correspondentes aos períodos de verão e inverno, respetivamente.

- **Componentes não identificados**

Embora não se observe um padrão bem definido de variação temporal da concentração deste grupo (Figura IV-20), verifica-se uma tendência de as concentrações mais elevadas corresponderem a amostras recolhidas sob a influência da bruma seca, cujo valor médio é cerca de quatro vezes superior ao valor médio correspondente às amostras recolhidas sob influência marinha. Não obstante esta grande diferença, a contribuição para a massa de  $PM_{10}$  é similar para as duas classes de amostras, 28 % para o conjunto das amostras influenciadas pela bruma seca e 30 % para o conjunto das amostras de influência marinha.

Além dos artefatos associados à amostragem e aos procedimentos analíticos, vários fatores podem contribuir para as discrepâncias entre a massa pesada do aerossol e a massa reconstruída a partir do balanço mássico. Em primeiro lugar, o número de espécies analisadas é restrito, apesar de ser representativo da composição química do aerossol, o que se traduz numa estimativa por defeito da massa das amostras através do balanço mássico. Este aspeto pode ser apreciado por meio da comparação das espécies analisadas em diferentes estudos publicados ao longo dos anos e em diferentes regiões do globo, não obstante serem óbvias as diferenças entre os métodos de análise química utilizados e as diferenças nas condições atmosféricas em que as amostras foram recolhidas, nomeadamente a localização geográfica (ex: meio urbano, rural, costeiro ou outro) e a natureza das fontes determinantes, assim como o período do ano e os processos físico-químicos dominantes. Em segundo lugar, acresce-se o facto de, para efeitos de balanço mássico, as concentrações dos componentes caraterísticos do aerossol serem determinadas a partir de espécies químicas identificadas, baseando-se em cálculos com fatores de conversão que são fixos. Apesar de este procedimento ser usual e bastante útil, a sua utilização induz a um aumento das incertezas na quantificação dos componentes do aerossol e, consequentemente, pode induzir a

uma estimativa pouco adequada do peso que os mesmos têm no balanço mássico das amostras. Por exemplo, a quantificação da matéria orgânica a partir do conteúdo de OC em cada amostra de aerossol recolhida na Cidade da Praia foi conseguida através de um fator de conversão de 1,6, porém os dados indicados na literatura (Zhang *et al.* 2012; Russell 2003; Turpin *et al.* 1990; Turpin e Lim 2001) mostram que os índices de matéria orgânica e do OC são dependentes tanto do perfil das amostras em relação às espécies orgânicas, quanto do método analítico e da metodologia de análise dos resultados das análises. Por outro lado, o componente do aerossol representado pelo material da crosta é normalmente quantificado através da multiplicação da concentração dos elementos analisados por coeficientes numéricos específicos, tal como indicado na Tabela III-3. Contudo, importa referir que os fatores de conversão são geralmente estabelecidos com base em algumas formas minerais predominantes no solo (ex: Wedepohl 1994; Rudnick & Gao 2003) e a impossibilidade de proceder a uma caracterização completa das amostras, em termos de estrutura mineralógica dos seus constituintes e a respetiva distribuição granulométrica, pode levar a uma grande incerteza nas estimativas da massa dos referidos componentes. A contribuição de componentes minerais não identificados para a fração NID pode estar na origem das semelhanças observadas entre os perfis de variação temporal das concentrações dos dois grupos.

Tendo em conta a presença de espécies higroscópicas nas amostras, nomeadamente os sais de amónio (ex: nitrato e sulfato) e o sal marinho (ex: o NaCl), é de se admitir que a fração NID incorpore uma percentagem considerável da água, não só pelo facto de os procedimentos de pesagem dos filtros e de outras operações subsequentes decorrerem em ambientes interiores com um certo nível de humidade (à volta de 50 %), mas também pelo facto de, nas condições ambientais, as partículas de aerossol não serem completamente secas. Por exemplo, usando um espectrómetro de medição do teor da água no aerossol e do fator de crescimento volumétrico de partículas finas (*Dry-Ambient Aerosol Size Spectrometer* - DAASS) numa região remota da costa norte da ilha de Creta (Grécia), Engelhart *et al.* (2010) estimaram que as partículas retêm água mesmo em condições de humidade relativa do ar muito baixa (à volta de 20 %). Resultado análogo foi observado em estudos anteriores realizados por Andrey Khlystov (2005) numa região urbana situada a 6 km de Pittsburgh (Pennsylvania-EUA), com o teor da água no aerossol a apresentar diferenças sazonais significativas e as partículas a se apresentarem húmidas mesmo quando a humidade relativa do ar atinge níveis inferiores a 30 % nos meses de Verão. Por isso, não obstante as semelhanças observadas entre o perfil de variação dos componentes não identificados e o perfil de variação da fração mineral, é de se admitir que a água represente uma parcela considerável da massa do aerossol não identificado no presente estudo.

## 4.4 DISTRIBUIÇÃO POR TAMANHO DOS CONSTITUINTES DO AEROSSOL

No presente estudo, a distribuição por tamanho dos constituintes do aerossol abrange apenas as amostras recolhidas com o impactor Hi-Vol. Deste modo, apenas são discutidos os dados relativos aos iões inorgânicos solúveis em água, a fração carbonácea (EC e OC) e o carbonato total. Na Tabela IV-8 são apresentadas as concentrações médias e respetivos desvios-padrão para os constituintes analisados, considerando cada fração de tamanho. Na Figura IV-23 é ilustrada a abundância (em %) de cada espécie nas frações fina e grosseira, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>(2.5-10)</sub>, respetivamente.

Tabela IV-8: Concentrações médias (em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) das espécies nas amostras do impactor Hi-Vol.

$D_p \rightarrow$	<u>&lt; 0.49</u>		<u>0.49 - 0.95</u>		<u>0.95 - 1.5</u>		<u>1.5 - 2.5</u>		<u>2.5 - 7.2</u>		<u>7.2 - 10</u>	
	$C_m$	Desv.	$C_m$	Desv.	$C_m$	Desv.	$C_m$	Desv.	$C_m$	Desv.	$C_m$	Desv.
PM	6,51	5,90	4,05	5,74	8,19	13,55	9,95	16,74	27,54	41,48	7,78	6,88
EC	0,15	0,13	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	--	--	--	--
OC	0,64	0,85	0,13	0,08	0,11	0,13	0,13	0,21	0,35	0,64	0,09	0,06
$\text{Cl}^-$	0,05	0,04	0,03	0,05	0,34	0,14	0,56	0,25	3,44	0,93	0,60	0,15
$\text{NO}_3^-$	0,09	0,10	0,03	0,04	0,17	0,08	0,23	0,12	0,60	0,28	0,05	0,03
$\text{SO}_4^{2-}$ (sm)	0,03	0,03	0,03	0,01	0,06	0,03	0,09	0,04	0,37	0,10	0,08	0,02
$\text{SO}_4^{2-}$ (nm)	0,40	0,22	0,28	0,26	0,15	0,12	0,12	0,08	0,39	0,24	0,06	0,04
$\text{Na}^+$	0,12	0,19	0,11	0,05	0,34	0,16	0,46	0,19	1,69	0,53	0,44	0,11
$\text{NH}_4^+$	0,07	0,08	0,04	0,07	--	--	--	--	--	--	--	--
$\text{K}^+$	0,05	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,09	0,04	0,02	0,01
$\text{Mg}^{2+}$	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,04	0,02	0,18	0,05	0,04	0,01
$\text{Ca}^{2+}$	0,05	0,05	0,03	0,03	0,07	0,08	0,11	0,12	0,31	0,25	0,07	0,04
$\text{CO}_3^{2-}$	0,05	0,10	0,04	0,06	0,06	0,22	0,13	0,30	0,66	1,08	0,11	0,13

Legenda:  $D_p$  – Diâmetro aerodinâmico (em  $\mu\text{m}$ );  $C_m$  – concentração média; Desv. - desvio padrão.

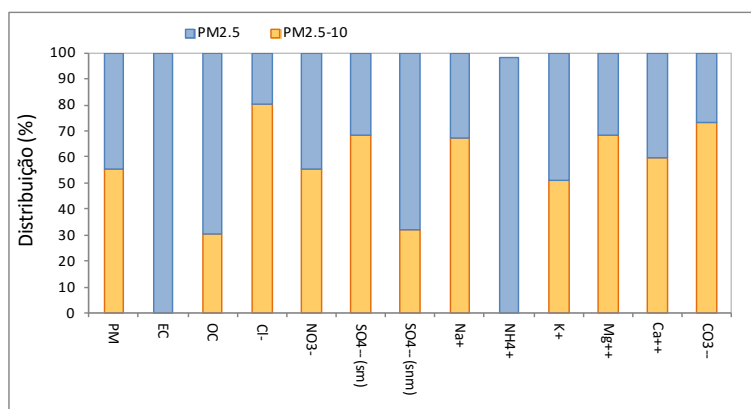


Figura IV-23: Contribuição média das frações fina e grosseira para as concentrações das espécies nas amostras do impactor Hi-Vol.

Conforme é evidenciado na Figura IV-23, a distribuição dos constituintes pelas frações granulométricas do impactor Hi-Vol revela duas tendências distintas: predominância dos íons maioritários do sal marinho ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), assim como dos íons característicos do solo ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e  $\text{NO}_3^-$  na fração grosseira (2.5-10  $\mu\text{m}$ ), enquanto tendência oposta é observada para a componente carbonácea (EC e OC) e para os íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e sulfato não marinho ( $\text{SO}_4^{2-}\text{-nm}$ ), os quais se concentram predominantemente na fração fina. Essas tendências denotam a existência de fontes comuns e mecanismos similares de transformação das espécies pertencentes a cada um dos grupos de constituintes.

No grupo dos íons maioritários do sal marinho, observa-se que o  $\text{Cl}^-$  apresenta uma concentração residual na fração submicrométrica (cerca de 2 %), o que pode ser um reflexo do efeito combinado entre a origem predominante da espécie a partir do sal marinho, cujas partículas se concentram na sua maioria na fração grosseira, e as perdas do elemento associadas à volatilização dos respectivos compostos que se formam através das reações atmosféricas que envolvem o sal marinho e a poeira mineral.

A origem marinha do  $\text{Cl}^-$  reflete-se na predominância da respectiva fração grosseira (cerca de 80 % da concentração total do íon) em relação à fração fina. Por seu turno, o efeito das reações atmosféricas traduz-se na correlação muito diferenciada que o referido íon apresenta com relação aos parceiros do sal marinho (ex: o  $\text{Na}^+$ ) e com relação ao  $\text{Ca}^{2+}$  e ao  $\text{CO}_3^{2-}$ , sendo estes dois últimos bons traçadores da poeira mineral. Com efeito, observa-se que as correlações do  $\text{Cl}^-$  com o íon  $\text{Na}^+$  nas frações submicrométricas são mais baixas do que nas frações superiores, enquanto comportamento inverso é observado com relação ao  $\text{Ca}^{2+}$  e ao  $\text{CO}_3^{2-}$ .

A presença do íon  $\text{Ca}^{2+}$  está fortemente associada ao carbonato cuja concentração na fração grosseira se situa à volta de 80 % e na fração submicrométrica é de 10 %. Comparativamente aos íons já descritos, o  $\text{K}^+$  distribui-se de forma mais equilibrada entre as frações fina e grosseira, 49 % e 51 % respetivamente. Contudo, a concentração deste íon na fração submicrométrica é de 34 %, o que denota a existência de mecanismos de formação e reatividade diferentes, com relação aos íons anteriormente descritos. Tenha-se em conta que, conforme foi referido na secção 2.2.3, a presença do potássio na fração fina pode estar associada à queima da biomassa. Distribuição semelhante à do  $\text{K}^+$  é observada para o íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), 46,8 % e 53,2 %, respetivamente às frações fina e grosseira. No entanto, a concentração do íon na fração submicrométrica é próxima da concentração do  $\text{Mg}^{2+}$  e do sulfato marinho, cerca de 12 %.

O perfil de distribuição por tamanho das concentrações das espécies está em concordância com a tendência normalmente observada em amostras de aerossol atmosférico marcadas sobretudo pela presença de partículas primárias de origem natural, designadamente partículas de sal marinho e do solo. Conforme foi referido na secção 2.2.3, os constituintes originários destas fontes naturais são associados às frações grosseiras, enquanto os constituintes originários de fontes antropogénicas e das reações atmosféricas são associados à fração fina (Harrison e Pio, 1981). Com efeito, o EC presente na fração fina é atribuído essencialmente à queima de combustíveis fósseis nos diferentes ramos de atividade humana, sobretudo nos transportes e na produção da energia, assim como na queima da biomassa. A propósito, alguns estudos (ex: Ansmann *et al.*, 2009; Kaufman *et al.*, 2005) apontam para a presença de concentrações significativas de fumaça no aerossol transportado do Norte de África sobre o Oceano Atlântico, nomeadamente sobre o arquipélago de Cabo Verde.

Por sua vez, os iões  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , assim como o sulfato não marinho são habitualmente associados às reações atmosféricas envolvendo compostos de azoto e enxofre cuja origem pode ser atribuída tanto a fontes naturais (ex: emissões biogénicas) como a fontes antropogénicas (ex. queima de combustíveis fósseis e emissões industriais). Os mecanismos de formação de cada uma das espécies e a sua importância na distribuição por tamanho das partículas foram explicitados na secção 4.2.1. Segundo Hoppel e Frick (1990), o aerossol de sulfato na fração submicrométrica ( $D_p$  tipicamente inferior a  $0,6 \mu\text{m}$ ) deve-se à formação da referida espécie através dos processos de conversão gás-partícula na atmosfera. Por sua vez, a abundância do  $\text{NO}_3^-$  em cada uma das frações é determinada pelo mecanismo de formação deste ião, nomeadamente a reação do ácido nítrico gasoso ( $\text{HNO}_3$ ) com o amoníaco, o que resulta partículas da fração fina, ou a reação do mesmo ácido com espécies alcalinas presentes em partículas grosseiras (Zhuang *et al.*, 1999).

A razão  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  na fração fina é substancialmente inferior à razão na água do mar (cerca de duas vezes menos), o que indica a ocorrência de perdas substanciais de  $\text{Cl}^-$ , embora se possa admitir a hipótese de um enriquecimento do  $\text{Na}^+$  das amostras em relação ao  $\text{Cl}^-$  por via da contribuição de outras fontes, nomeadamente o solo. Na fração grosseira, a proporção entre os dois iões em referência é semelhante à proporção na água do mar, o que sugere que a volatilização do Cl marinho na fração grosseira ocorre em menor extensão do que na fração fina devido à redução da superfície específica. Por outro lado, as partículas grosseiras do sal marinho apresentam um tempo de residência na atmosfera que é mais recente do que as partículas finas uma vez que se depositam mais rapidamente pela ação da gravidade e, portanto, têm menos tempo para reagir

com o  $\text{HNO}_3$ . Ao longo da campanha, não se observam variações sazonais acentuadas da razão  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  na fração fina, nem na fração grosseira, registrando-se uma diminuição do período mais quente para o período mais frio, cerca de 5 % relativamente à fração fina e 12,4 % relativamente à fração grosseira. Tendo em conta que os dois iões em referência apresentam variações sazonais semelhantes, o sentido e a extensão da variação da razão  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  entre as diferentes épocas do ano podem ter a ver, em parte, com o aumento da concentração de  $\text{Na}^+$  originário da poeira do deserto e com a tendência de distribuição por tamanho do catião ser mais favorável para a fração grosseira do que para a fração fina, conforme é evidenciado na Figura IV-24.

Contrariamente ao  $\text{Cl}^-$ , verifica-se que a razão  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  na fração fina é consideravelmente superior à razão na água do mar, em média cerca de 4,6 maior para o conjunto das onze amostras. Por sua vez, a razão  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  na fração grosseira continua a ser superior à da água do mar, mas em menor extensão (cerca de duas vezes). A diferença observada entre a proporção dos dois iões nas amostras e as respetivas proporções na água do mar indica a existência de fontes adicionais do  $\text{SO}_4^{2-}$ , para além do sal marinho, destacando-se as reações secundárias. Contudo, as contribuições do solo (ex: presença da gipsita e de outros minerais contendo sulfato) e das fontes antropogénicas (ex:  $\text{SO}_4^{2-}$  originário das reações do  $\text{SO}_2$  emitido pela indústria) podem ser apreciáveis. Com base na análise da composição do aerossol na ilha de S. Vicente, Muller *et al.* (2010) observaram uma boa correlação entre o sulfato não marinho e o ácido metassulfónico, o que denota a existência de uma via de formação do sulfato a partir de reações atmosféricas envolvendo o sulfureto de dimetilo (DMS).

Apesar de o número de amostras com impaço ser pouco significativo e, consequentemente, os resultados não serem muito conclusivos, observa-se que a distribuição por tamanho do OC e dos iões  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  apresenta variações significativas entre as amostras de influência continental e as amostras de influência essencialmente marinha, enquanto para os iões  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  a variação é moderada e para os iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{K}^+$  as variações são negligenciáveis. Relativamente ao OC, verifica-se que a respetiva concentração nas partículas grosseiras corresponde a uma média de 45 % da concentração total da espécie nas amostras recolhidas durante os períodos de poeira mineral, enquanto nas amostras de influência essencialmente marinha as partículas grosseiras contêm apenas 24 % da concentração global da espécie. Tendo em conta as correlações observadas entre o OC e os elementos característicos da crosta terrestre (secção 4.2.2), a abundância deste constituinte na fração grosseira das amostras de influência continental pode ser atribuída à presença de material orgânico do solo, enquanto a abundância



na fração fina das amostras de influência marinha pode ser atribuída a reações de compostos orgânicos precursores na atmosfera oceânica, conforme é referenciado em alguns estudos (Hoffman e Duce, 1977; Turekian *et al.*, 2003). Em estudos realizados na ilha de São Vicente, Muller *et al.* (2010) assinalaram um decréscimo acentuado de material carbonáceo à medida que aumenta o tamanho das partículas, desde 60 % para partículas ultrafinas até 2,5 % para partículas grosseiras. De entre os compostos presentes no aerossol da região, os referidos autores assinalaram a presença do oxalato, malonato e succinato, sendo as concentrações do oxalato variáveis entre 78 e 151 ng/m<sup>3</sup>.

Para o ião sulfato, a variação da concentração deve-se sobretudo ao componente não marinho cuja concentração nas partículas grosseiras varia de 52 % nas amostras de influência continental para 27 % nas amostras de influência marinha. A fração marinha do ião apresenta uma diferença de concentração entre as duas classes de amostras que se situa à volta de 5 %, sendo maior a concentração nas amostras de influência continental. A tendência de distribuição do sulfato não marinho pode ter origem tanto no incremento da referida espécie por via das reações heterogéneas dos gases precursores à superfície da poeira mineral, como pode ser resultado do input do sulfato originário de sal marinho pré-existente na poeira transportada do deserto.

Tendo em conta que no presente estudo a fração não marinha do sulfato apresenta boa correlação com a fração não marinha do Ca<sup>2+</sup> e com o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (R<sup>2</sup> = 0,76 para ambos os casos) é de se admitir que as reações heterogéneas de gases (ex: SO<sub>2</sub>) à superfície da poeira mineral são uma via importante de formação do sulfato secundário na fração grosseira, se não mesmo a via predominante comparativamente ao input do sulfato incorporado na componente salina da poeira mineral.

Por sua vez, a distribuição do ião NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pelas frações grosseira e fina apresenta uma variação menos acentuada entre as amostras de influência marinha e as amostras recolhidas nos períodos de poeira mineral, observando-se uma inversão de comportamento deste ião com relação ao OC e ao sulfato não marinho: nas amostras de influência continental a fração grosseira contém 47 % da concentração total do NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, enquanto na ausência da poeira mineral a fração grosseira do ião corresponde a 58 % da respetiva concentração total. Este facto pode ser um indicador de que as reações atmosféricas envolvendo o sal marinho constituem a via predominante para a presença de nitratos no aerossol da região de estudo.

Em termos de distribuição por tamanho, verifica-se que a generalidade dos constituintes analisados apresenta um perfil bimodal e maior concentração na faixa de tamanho acima de 2  $\mu\text{m}$ , com excepção do ião amónio que apresenta um modo bem definido na fração submicrométrica ( $D_p < 1 \mu\text{m}$ ) e uma distribuição praticamente uniforme acima de 1  $\mu\text{m}$  (Figura IV-24). A predominância das espécies maioritárias na fração grosseira reflete a importância do aerossol primário nas amostras recolhidas, com destaque para o aerossol mineral e para o sal marinho.

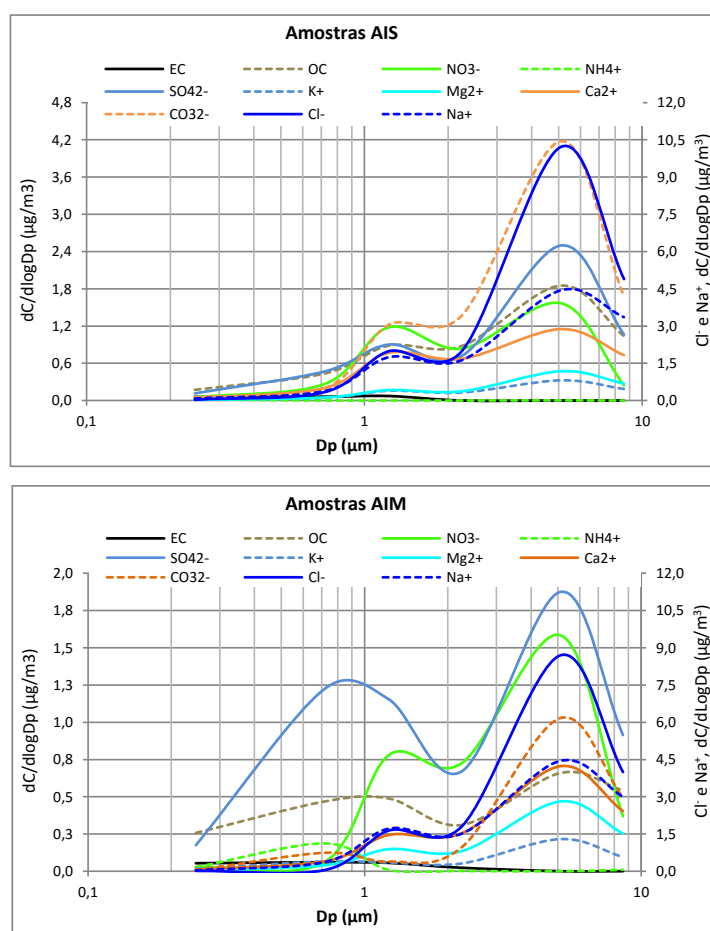


Figura IV-24: Distribuição log-normal das concentrações dos constituintes do aerossol, consoante as classes de amostras.

Os resultados da distribuição por tamanho dos constituintes do aerossol na Cidade da Praia são concordantes com os resultados obtidos em estudos precedentes realizados por Müller *et al.* (2010) com amostras de aerossol recolhidas na ilha de S. Vicente entre maio e junho de 2007. Para o período em referência, aqueles autores observaram a existência de níveis pouco significativos de material particulado nas frações granulométricas inferiores a 0,5  $\mu\text{m}$  (0,05–0,14 e

0,14–0,42  $\mu\text{m}$ ) e destacaram os iões amónio e sulfato não marinho como sendo os constituintes mais importantes nas duas frações mais pequenas. Sabe-se que o  $\text{SO}_2$  é oxidado, estando no ar, e que os produtos subsequentes se envolvem em processos de nucleação, tais como o  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O--NH}_3$ , resultando na formação de material particulado na gama  $< 1 \mu\text{m}$  (Korhonen *et al.*, 1999). Através de reações heterogéneas envolvendo a poeira mineral ou o sal marinho, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pode originar partículas na fração grosseira ( $> 2 \mu\text{m}$ ), nomeadamente o  $\text{CaSO}_4$  ou  $\text{MgSO}_4$  e o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Pio e Lopes, 1998).

---

## 4.5 AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES

Para o conjunto das amostras PM<sub>10</sub> e das espécies analisadas, a avaliação da contribuição das fontes foi feita com base no balanço de massa de grupos característicos das fontes mais comuns e com base na análise fatorial, através da ACP, RML e FMP. Tendo em conta o número reduzido de amostras segregadas por tamanho, os dados discriminados de cada fração não foram objeto de análise fatorial. Todavia, visto que as referidas amostras foram incluídas nos modelos considerando-as globalmente como PM<sub>10</sub>, os dados sobre as fontes contribuintes para a concentração do aerossol serão cruzados com o perfil de distribuição do tamanho das espécies químicas tendo em vista a identificação de alguns padrões.

---

### 4.5.1 Análise por Componentes Principais

A aplicação do método ACP aos dados da composição elementar, iões inorgânicos solúveis em água e fração carbonácea (EC e OC) foi feita usando o programa informático da estatística (SPSS, versão 19.0 da IBM®). O programa foi previamente testado tendo em vista a seleção da configuração de análise que apresentasse melhor resultado. Assim, a solução finalmente adotada baseia-se na ponderação das condições descritas nos pontos seguintes:

i) Para a base de entrada da ACP foram incluídas as concentrações da fração carbonácea (EC e OC), as concentrações dos iões solúveis ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e as da análise elementar (Al, As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Si, Sc, Sm, Ti, V, Pb, Zn e Zr), com excepção dos elementos já incluídos na forma solúvel (Ca, Cl, K, Mg, Na e S na forma de sulfato);

ii) Foram incluídas as parcelas insolúveis dos elementos S, Ca, Mg e K, as quais foram deduzidas por subtração da parte solúvel à concentração obtida pela análise elementar, sendo o S solúvel correspondente ao elemento no ião sulfato determinado por cromatografia iónica. As parcelas insolúveis do sódio e do cloro não foram incluídas visto que a maioria das amostras (mais do que 70 %) apresentaram concentrações elementares inferiores às concentrações da parcela solúvel, o que resulta em valores negativos para a concentração da parcela insolúvel. O desajuste entre os resultados da análise elementar e os da cromatografia iónica para as duas espécies foi objeto de análise na secção 4.2.1;

iii) a operação do programa foi feita com as seguintes definições prévias: substituição das lacunas existentes na base de entrada pela média dos valores disponíveis; ponderação dos componentes principais cujos valores próprios sejam superiores à unidade; rotação da matriz dos componentes pelo método Varimax.

Com o objetivo de explicitar as tendências de distribuição das espécies, foram feitas análises fatoriais para a globalidade dos dados e análises parciais para os seguintes grupos de dados: concentrações dos iões solúveis em PM<sub>10</sub>; concentrações elementares em PM<sub>10</sub>; concentrações dos iões solúveis nas frações granulométricas. Em cada um dos grupos foram incluídas as concentrações do OC e do EC. Tendo em conta que a aplicação da ACP aos grupos de dados em separado reproduz as tendências observadas quando se aplica o método à generalidade dos dados, apenas os resultados globais serão objeto de discussão.

Com a aplicação da ACP à globalidade dos dados, foram identificados cinco componentes principais (numerados CP1 a CP5), os quais explicam 83,6 % da variância total dos dados. Os componentes CP1 e CP2 são os que mais relevância têm para a variabilidade dos dados, explicando em conjunto 69,2 % da variância total, sendo 49,5 % para CP1 e 19,7 % para CP2. A composição de cada componente e a importância relativa a cada espécie são apresentadas na Tabela IV-9.

Tabela IV-9: Perfil dos Componentes Principais para as concentrações elementares, iões solúveis em água, EC, OC e fração insolúvel em água relativa aos elementos S, K, Mg e Ca.

Espécie	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Comun.
Co	<b>0,94</b>					0,90
Ce	<b>0,93</b>					0,92
Fe	<b>0,93</b>	0,32				0,99
Ti	<b>0,93</b>	0,33				0,98
Mn	<b>0,92</b>	0,34				0,98
Zr	<b>0,92</b>	0,26				0,91
Cr	<b>0,91</b>	0,25				0,93
Ni	<b>0,90</b>	0,22				0,90
Si	<b>0,89</b>	0,32	0,26			0,98
Sc	<b>0,88</b>	0,34				0,93
Sm	<b>0,87</b>	0,30				0,86
Al	<b>0,87</b>	0,32	0,30			0,96
Cu	<b>0,86</b>			0,22		0,81
Pb	<b>0,84</b>	0,29				0,81
Ba	<b>0,78</b>	0,28	0,32			0,80
Br	<b>0,67</b>	0,31	0,24		-0,28	0,70
As	<b>0,64</b>	0,36	0,37			0,73
Zn		0,23	<b>0,70</b>			0,59
V	0,41				<b>0,51</b>	0,44
Sb				<b>0,81</b>		0,67
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<b>0,71</b>	0,49	0,30			0,87
Na <sup>+</sup>	0,23	<b>0,91</b>				0,92
Cl <sup>-</sup>		<b>0,91</b>				0,89
Mg <sup>2+</sup>	0,36	<b>0,90</b>				0,96
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,24	<b>0,84</b>			0,38	0,93
K <sup>+</sup>	<b>0,50</b>	<b>0,82</b>				0,93
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,24	<b>0,80</b>			0,41	0,88
Ca <sup>2+</sup>	<b>0,63</b>	<b>0,69</b>				0,91
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		0,21			<b>0,76</b>	0,66
K-ins	<b>0,87</b>	0,30	0,28			0,95
Ca-ins	<b>0,86</b>		0,38			0,89
Mg-ins	<b>0,73</b>	0,28	<b>0,50</b>			0,89
S-ins	0,47		<b>0,53</b>			0,53
OC	<b>0,75</b>	0,27				0,69
EC				<b>0,76</b>		0,61
Variância explicada (%)	49,5	19,7	5,9	4,4	4,1	Total = 83,6
Valor próprio inicial	21,5	3,6	1,6	1,3	1,1	
Loading	17,3	6,9	2,1	1,6	1,4	

Conforme se pode observar na Tabela IV-9, o primeiro componente principal (CP1) contempla os constituintes típicos do solo, nomeadamente os elementos Si, Al, Fe, Mn, Co e Ti, assim como as frações insolúveis do magnésio, cálcio e potássio. Por sua vez, o segundo componente principal (CP2) é constituído pelos iões maioritários do sal marinho ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ ). Os iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , assim como o  $\text{Mg}^{2+}$  e o  $\text{K}^+$  apresentam-se associados tanto à CP1 como à CP2, o que denota a contribuição independente do solo e do sal marinho para a concentração destas espécies nas amostras. A composição e o peso dos componentes 1 e 2 na variabilidade das concentrações das espécies confirma a importância das duas fontes em destaque (solo e sal marinho) para a composição do aerossol na Cidade da Praia. Por sua vez, o OC apresenta uma forte associação ao CP1, o que é concordante com a boa correlação observada entre este constituinte e os elementos representativos da crosta (secção 4.2.2). Este facto sugere que a concentração de OC nas amostras pode ter origem maioritariamente na poeira mineral. Contudo, a associação desta espécie ao sal marinho (CP2) denota a importância do meio oceânico para a concentração da fração orgânica do aerossol na região de estudo, o que pode ser associado à atividade biogénica no referido meio.

A associação do  $\text{NO}_3^-$  ao CP2 denota a sua origem através das reações que envolvem o sal marinho na camada limite oceânica, nomeadamente através das reações R.1 e R.2 (secção 4.2.1). Por sua vez, a associação do  $\text{NH}_4^+$  a este componente pode ser reflexo das reações de neutralização envolvendo o gás amoníaco e o ácido nítrico. Relativamente ao  $\text{SO}_4^{2-}$ , os “scores” evidenciados na Tabela IV-9 refletem a importância relativa do solo (CP1), do sal marinho (CP2) e das reações secundárias (CP5) para a concentração do ião nas amostras PM10. Os detalhes sobre a origem das espécies secundárias ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}\text{-nm}$ ) foram apresentados na secção 4.2.

Tendo em conta as respetivas composições, os componentes 3, 4 e 5 podem ser associados ao solo (presença significativa das frações insolúveis de S, Mg e Ca), às fontes antropogénicas (presença de EC) e às reações atmosféricas (presença de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ), respetivamente.

A diferença entre os pesos do  $\text{SO}_4^{2-}$  nos componentes CP1, CP2 e CP5 revela a importância das reações atmosféricas envolvendo outras espécies que não propriamente o sal marinho e a poeira mineral. Com efeito, baseando em estudos com amostras atmosféricas de diferentes regiões (Barbados, Bermudas e Izana-Canárias), Savoie *et al.* (2002) observaram que o  $\text{SO}_4^{2-}\text{-nm}$  tem como fontes principais os compostos sulfurados produzidos pela atividade biogénica em meio oceânico e os compostos de enxofre (nomeadamente o  $\text{SO}_2$ ) originários da atividade antropogénica.

Complementarmente, estudos laboratoriais desenvolvidos por Goodman *et al.* (2001) demonstram a importância do aerossol mineral ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ ) na formação do aerossol de sulfato por via da oxidação dos óxidos de enxofre. Relativamente ao enxofre insolúvel, aparece ainda na CP1, o que pode ser atribuído à presença de sulfatos minerais insolúveis em água.

O Zn apresenta um comportamento anômalo, aparecendo associado à segunda fração mineral (CP3) e não à primeira (CP1), o que pode ser reflexo da presença de partículas minerais resultantes da resuspensão da poeira pela atividade humana, ou ser reflexo da incorporação de produtos originários da incineração e da queima da biomassa na poeira mineral transportada a longa distância. Tendo em conta os fatores de enriquecimento deste elemento nas amostras (cf. secção 4.2.3), a segunda hipótese parece ser mais provável.

Com base nos resultados da ACP, procedeu-se à análise da contribuição dos grupos de constituintes para a massa do aerossol através da regressão multilinear. No entanto, os resultados obtidos revelaram ser pouco fiáveis devido ao elevado número de valores negativos dos fatores determinados em cada período de amostragem. Por isso, não obstante a extensão do valor residual da RML (à volta de 21 % do total) ser quase da mesma magnitude que a contribuição dos constituintes não identificados para a concentração do aerossol (29 %), os resultados obtidos pelo método em apreço não serão apresentados no presente trabalho.



---

## 4.5.2 Fatorização de Matrizes Positivas

Para a aplicação do método FMP, foi inicialmente adotado o número de fatores identificados pela ACP, tendo a base de dados para o modelo sido estabelecida a partir dos dados da composição elementar, dos iões inorgânicos solúveis em água e da fração carbonácea (EC e OC). A concentração total das amostras (PM10) foi igualmente incluída nos dados de entrada. Assim, tendo em conta os critérios de seleção das variáveis recomendados no manual de utilizador do programa, os dados de entrada foram sujeitos aos ajustes discriminados a seguir:

- i) Para evitar redundâncias na ponderação das variáveis representadas simultaneamente através da composição elementar e dos iões solúveis, as espécies Na, Mg, K, Ca, Cl e S foram incluídas apenas com as respetivas concentrações solúveis – a opção pelas concentrações solúveis prende-se com as incertezas associadas aos dados da análise elementar, conforme foi referido na alínea c) da secção 4.2.1;
- ii) As espécies As, Sb, V, Zn e  $\text{NH}_4^+$  foram classificadas como “*fracas*” por apresentarem coeficientes de correlação entre as concentrações e incertezas abaixo de 0,5 nos testes iniciais;
- iii) A variável PM10 foi classificada como variável total, o que resulta na sua classificação automática como “*fraca*”.

Para o conjunto dos dados introduzidos no modelo e com base nos testes iniciais, a representação mais coerente do sistema de dados revelou ser com seis fatores e não com o número de fatores identificados no método ACP. A composição química de cada fator é ilustrada nas Figura IV-25, onde as espécies com maiores percentagens em cada fator são usadas como traçadoras para a identificação das fontes do aerossol estudado. Na Tabela IV-10 encontra-se resumido o perfil das fontes identificadas e nas figuras IV.26 e IV.27 são apresentadas a distribuição de cada espécie pelas fontes e a contribuição individual de cada fonte para a massa de PM10. Tendo em vista uma melhor elucidação sobre as fontes contribuidoras para a concentração do aerossol no local da amostragem, a análise da composição de cada fator é complementada com a análise da respetiva variação temporal (Figura IV-28) e com os resultados do balanço mássico.

4.5.2- RESULTADOS E DISCUSSÃO: AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES -  
FATORIZAÇÃO POR MATRIZES POSITIVAS

Tabela IV-10: Composição dos fatores correspondentes às fontes contribuidoras para a concentração do aerossol nas amostras PM10.

Fator	Espécies dominantes (*)	Contribuição (%)
F1 (solo 1- carbonatos)	<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b> , Ca <sup>2+</sup> , As, Si e Br	10,4
F2 (sal marinho)	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br, Mg <sup>2+</sup> e K <sup>+</sup>	23,6
F3 (solo 2- alumino-silicatos)	<b>Ce, Al, Co, Si, Cr, Ti, Zr, Mn, Fe, Sm, Ba, Cu, V, Pb, Ni, OC, Br e Sb</b>	34,6
F4 (combustão)	<b>EC, Sb, OC e Cu</b>	8,4
F5 (mix)	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ni, Ca <sup>2+</sup> , Sb, V, Cr, Cl <sup>-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> e Pb	10,9
F6 (secundário)	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Zn, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	12,1

(\*) As espécies são apresentadas por ordem decrescente de importância, sendo destacadas como dominantes (a negrito) aquelas cuja concentração no fator é superior a 50 % da respectiva concentração total. As restantes espécies apresentam concentrações entre 20 a 50 % das respectivas concentrações totais.

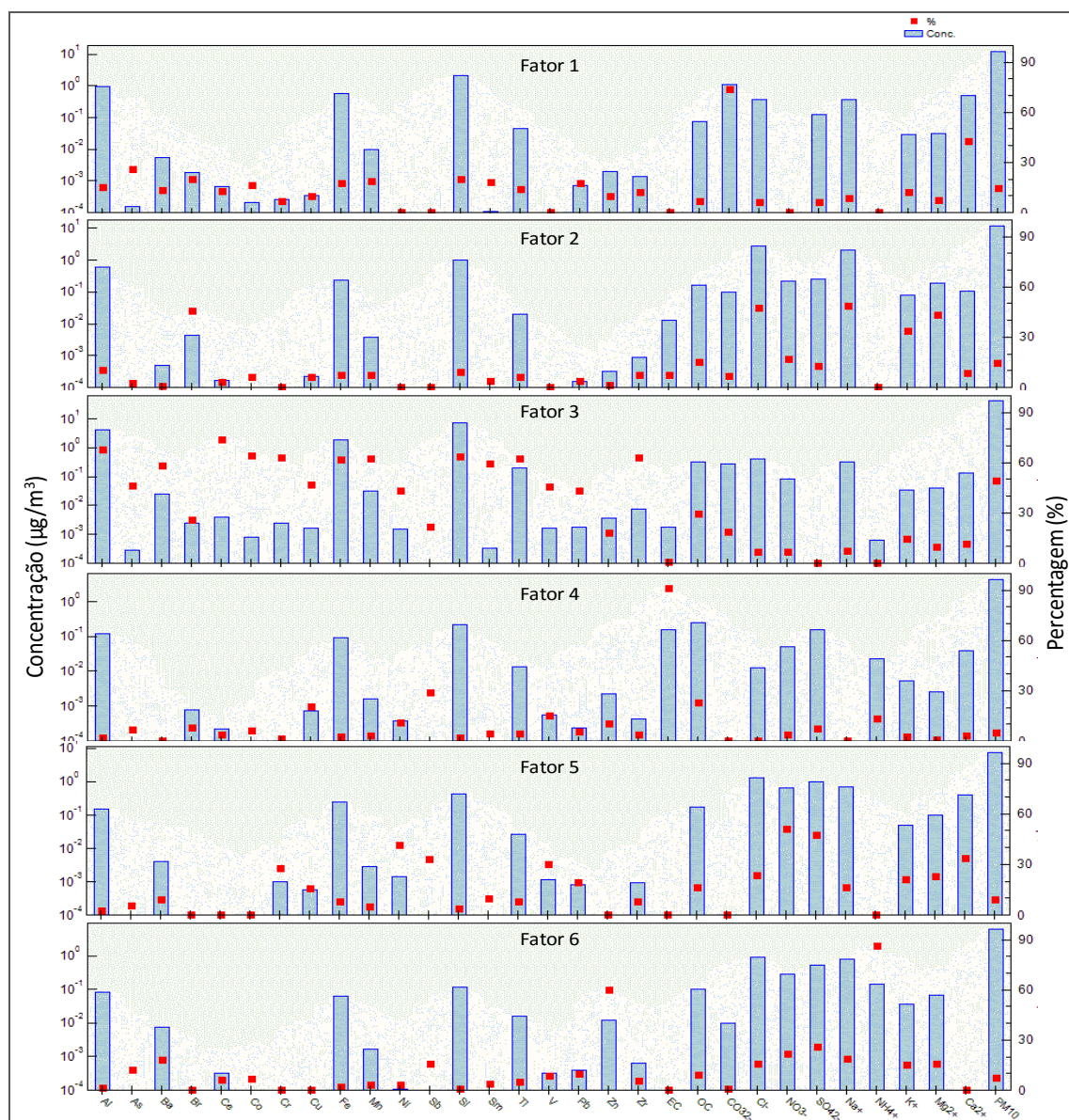


Figura IV-25: Concentração (em µg/m³) e distribuição (em %) das espécies pelos fatores identificados.

#### 4.5.2- RESULTADOS E DISCUSSÃO: AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES - FATORIZAÇÃO POR MATRIZES POSITIVAS

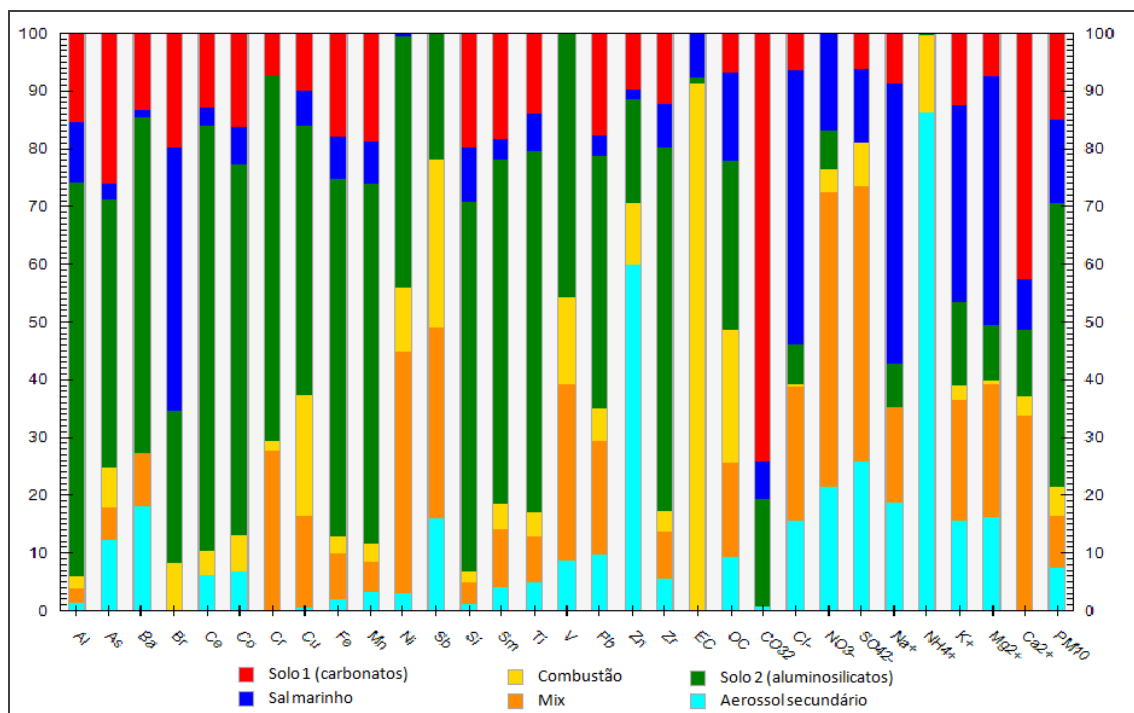


Figura IV-26: Diagrama de distribuição das espécies pelos fatores representativos das fontes.

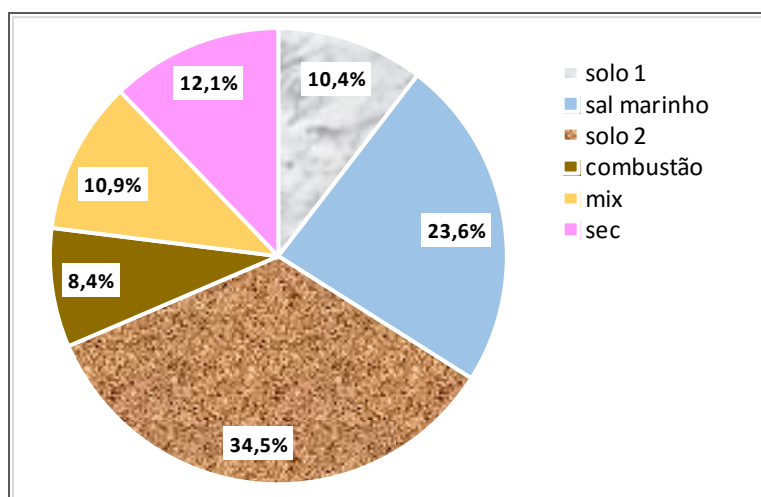


Figura IV-27: Contribuição dos fatores para a massa de PM10.

#### 4.5.2- RESULTADOS E DISCUSSÃO: AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES - FATORIZAÇÃO POR MATRIZES POSITIVAS

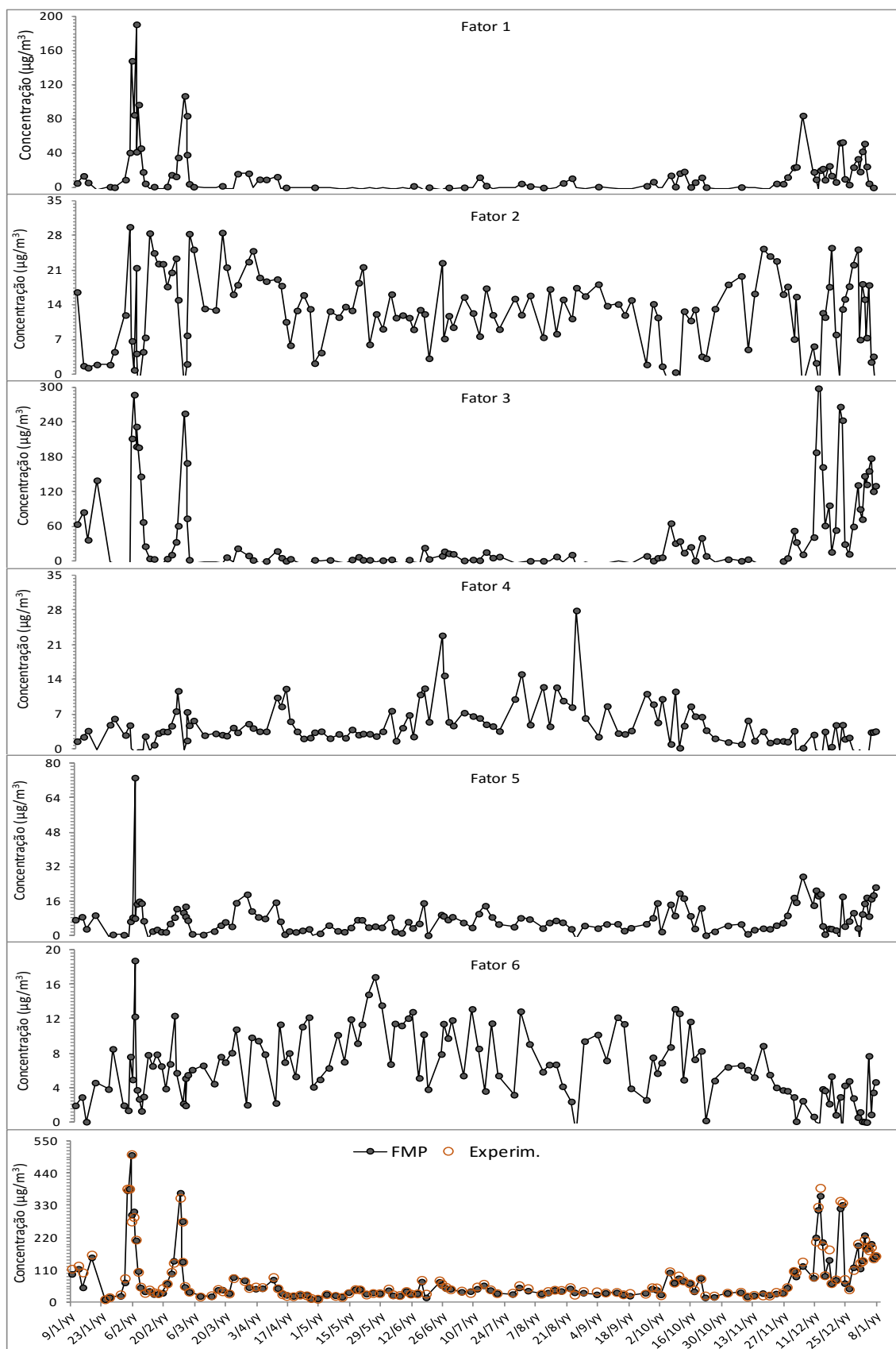


Figura IV-28: Variação temporal dos fatores (fontes) modelados pela FMP e da concentração de PM10 reconstituída pela soma dos fatores.

O fator 1, assim como o fator 3, representa o aerossol mineral tendo em conta a predominância dos constituintes da crosta terrestre. Contudo, os dois fatores diferem entre si pela importância relativa que os compostos minerais maioritários, assumem em cada um dos grupos. A forma de distribuição dos elementos de origem mineral pelos dois fatores em destaque e os respetivos perfis de variação temporal sugerem a existência de padrões de variação das concentrações das espécies associados aos processos de emissão e transporte da poeira, assim como às transformações que as espécies sofrem durante o transporte e para as quais as propriedades físicas e químicas jogam um papel determinante. Com efeito, tanto o fator 1 como o fator 3 apresentam um perfil de evolução temporal coincidente com a variação temporal de PM<sub>10</sub> medido experimentalmente, conforme é evidenciado na Figura IV-28, onde os picos observados nos meses de janeiro, fevereiro e dezembro de 2011 se referem a amostras recolhidas durante os eventos de bruma seca. A influência dos padrões de circulação do ar na região do Norte de África sobre as emissões da poeira desertica e os efeitos sobre a concentração de PM<sub>10</sub> na Cidade da Praia foram discutidos na secção 2.1.3 e 4.1.1, respetivamente.

O fator 2 representa o aerossol marinho visto que concentra a maior parcela dos iões representativos da água do mar, sobretudo o Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> cujas percentagens individuais se situam à volta de 49 % e 47 %, respetivamente. A estes dois iões seguem-se o Br, o Mg<sup>2+</sup> e o K<sup>+</sup> cujas presenças no fator 2 correspondem a 46 %, 43 % e 34 % das respetivas concentrações totais. A composição deste fator integra ainda o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> cuja associação aos iões marinhos também foi observada na ACP. Importa referir ainda que o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresenta boa correlação com os iões K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, com coeficientes de correlação à volta de 0,6 para ambos os catiões, assim como em relação ao Na<sup>+</sup> ( $R^2 = 0,5$ ), o que denota a importância do sal marinho nos mecanismos de formação do anião em destaque.

O fator 4 representa o aerossol antropogénico devido ao facto de conter quase a totalidade do carbono elementar (cerca de 91 % da respetiva concentração total) e parcela significativa de espécies cuja presença no aerossol atmosférico é frequentemente atribuída às emissões da queima dos combustíveis fósseis, designadamente os elementos Sb (29 %), OC (23 %), Cu (21 %) e V (15 %). A associação do Sb e do Cu ao carbono elementar num mesmo fator (isto é, na mesma fonte) foi também observada na ACP, o que demonstra uma relativa concordância entre os dois métodos.



A variação temporal do fator 4 ilustrada na Figura IV-28 evidencia a existência de amostras com características específicas. Com efeito, os picos de concentração do fator 4 correspondem a amostras recolhidas sob a influência de massas de ar marítimas, sendo na sua maioria provenientes da região sul da Península Ibérica e das Ilhas Canárias, conforme é demonstrado pelas trajetórias simuladas com o Hysplit, clustres 3, 4, 7 e 8 ilustrados na Figura III-7. De modo semelhante, as concentrações experimentais do EC e do Sb apresentam valores mais elevados nas amostras recolhidas sob a influência de massas de ar provenientes da referida região, algumas das quais apresentam fluxos provenientes da margem ocidental do Sara. Diferentemente do Sb, as concentrações mais elevadas do Cu correspondem a amostras recolhidas sob a influência das massas de ar provenientes do Norte de África. Estes factos refletem-se na forma como o EC se correlaciona com os restantes elementos indicadores do aerossol antropogénico, conforme se descreve a seguir:

- i) nas amostras de influência continental, a correlação do EC com o Sb é mais significativa do que nas amostras de influência marinha - os coeficientes ( $R^2$ ) são, respetivamente, 0,58 e 0,35;
- ii) nas amostras de influência continental, o Ec não tem correlação com o Cu e anticorrelaciona-se com o V ( $R^2 = -0,50$ ), porém nas amostras de influência marinha a correlação com cada um dos elementos é de 0,40 para o Cu e 0,30 para o V.

Tendo em vista um melhor esclarecimento sobre o comportamento dos elementos característicos do fator 4, foram analisados os padrões de variação dos fatores de enriquecimento dos mesmos com relação ao alumínio ao longo da campanha. Com efeito, excetuando o sódio e o zinco, observa-se que o Sb e o Cu são os elementos que apresentam as mais elevadas taxas médias globais de enriquecimento, 8,3 e 7,3, respetivamente, registando-se uma forte dependência deste parâmetro com relação à proveniência das massas de ar. Enquanto nas amostras de influência continental não se regista enriquecimento do Sb ( $FE = 1,27$ ) e o Cu apresenta um enriquecimento ligeiro ( $FE = 3$ ), nas amostras de influência marinha o Sb e o Cu apresentam enriquecimento médio à volta de 10,5 e 9, respetivamente. Tendo em conta o comportamento dos elementos Cu, Sb e V, é de se admitir que estes tenham uma forte contribuição de fontes antropogénicas.

O fator 5 representa uma combinação de espécies traçadoras de várias fontes: os elementos Ni, Sb, V, Cr, Pb e Cu, assim como o OC, podem ser atribuídas às emissões industriais, sendo conveniente referir que os elementos citados evidenciam enriquecimentos substanciais em

relação ao alumínio (Figura IV-18); os iões  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  cuja presença no fator em destaque também pode ser atribuída às emissões industriais (casos do  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$ ), assim como à contribuição adicional das reações atmosféricas envolvendo o sal marinho (casos do  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ ). Convém realçar que as concentrações dos iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no fator 5 (0,72 e 1,32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respetivamente) resultam numa razão Na/Cl de 0,54 que é muito próxima da razão mássica dos dois iões no sal marinho (Na/Cl = 0,56). Tendo em conta os aspetos atrás referidos, pode-se deduzir que o fator 5 é composto essencialmente pelas emissões industriais, aerossol secundário e sal marinho, sendo conveniente referir que as espécies representativas do material da crosta, designadamente Si, Fe e Al, contribuem, respetivamente, em cerca de 6 %, 3 % e 2 % da massa de PM10 correspondente ao mesmo fator. Analisando as trajetórias reversas das massas de ar relativas às amostras correspondentes às concentrações mais elevadas do fator 5, observa-se que são provenientes da região central da Mauritânia, o que corresponde aos clustres 1 e 2 da Figura III-7.

Por sua vez, o fator 6 pode ser associado ao aerossol secundário visto que contém a maior parcela de  $\text{NH}_4^+$  (86 %) e parte significativa dos iões  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , cerca de 26 % e 22 %, respetivamente. Contudo, tendo em conta que o fator em destaque inclui frações substanciais de espécies cuja presença no aerossol atmosférico é de natureza essencialmente primária, designadamente as espécies metálicas (Zn = 60 %,  $\text{Na}^+$  = 18,6 %,  $\text{Mg}^{2+}$  = 16 % e  $\text{K}^+$  = 15,5 %), é de se admitir que a ponderação do aerossol secundário na discriminação das fontes contribuidoras para a massa de PM10 está afetada por uma quantificação em excesso. Por outro lado, a presença dos iões  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  parece estar subestimada.

De uma maneira geral, os resultados da aplicação do método FMP descritos no presente trabalho apresentam muitas semelhanças com relação aos resultados da análise complementar dos dados do CV-Dust levada a cabo por Salvador *et al.* (2016) com recurso ao mesmo método. Os seis fatores modelados correspondem às fontes identificadas a partir dos seguintes traçadores e níveis de contribuição para a massa de PM10: mineral 1 (poeira derivada dos minerais argilosos, tendo Al, Ce, Fe, K, Mn, Si e Ti como principais traçadores) – 22 %; mineral 2 (poeira derivada dos minerais calcários (a calcite), tendo como traçadores o  $\text{CO}_3^{2-}$  e o  $\text{Ca}^{2+}$ ) – 9 %; sal marinho ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) – 26 %; mistura de emissões industriais e poeira mineral (com Al, Cr, Cu, Ni, Pb, OC, Fe, Ti, K e Mn como traçadores) – 29 %, sendo a maior contribuição proveniente da poeira; combustão (representada por Ec, OC, Sb e Cu) – 6 %; e aerossol secundário ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ) – 8 %.

Para cada período de amostragem, observa-se que a soma dos fatores modelados pela FMP e dos valores residuais resulta um valor próximo da concentração de PM10 medida experimentalmente, o que é evidenciado pela boa correlação entre os resultados dos dois métodos, conforme é ilustrado na Figura IV-29 e pela coincidência dos perfis de variação temporal das duas quantidades (Figura IV-28). Estes factos constituem bons indicadores da eficácia do modelo na representação da massa do aerossol no recetor.

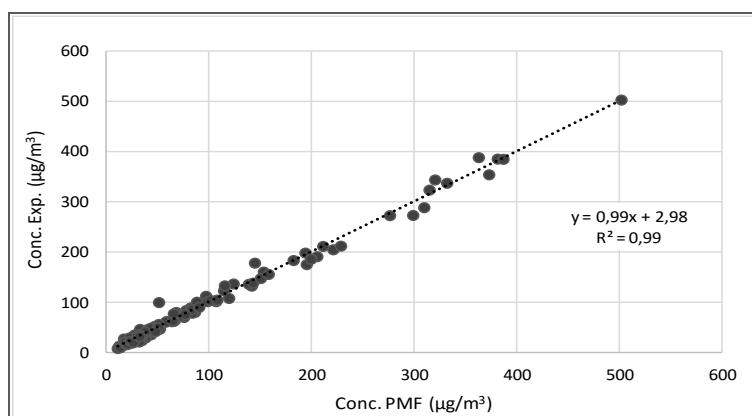


Figura IV-29: Correlação entre a concentração de PM10 medida experimentalmente e as concentrações reconstituídas com base nos fatores da FMP.

Com base nos resultados obtidos pelo método FMP, pode-se depreender que a sua aplicação se traduz numa representação satisfatória das fontes contribuidoras para a concentração do aerossol atmosférico, tendo em conta o peso relativo das espécies traçadoras de cada fonte em cada fator. No entanto, a discriminação das fontes através deste método não é total, fruto da mistura de espécies de diferentes origens num mesmo fator.



---

## 4.6 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR NA CIDADE DA PRAIA

Conforme foi referido na secção 2.3.4, os efeitos do aerossol atmosférico sobre a qualidade do ar dependem da concentração total das partículas, assim como da distribuição por tamanho e da composição química das mesmas. Assim, na presente secção é feita uma análise comparativa entre as concentrações de PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub> medidas durante a campanha e as concentrações de referência estabelecidas pela OMS (cf. secção 2.3.4). Complementarmente, as concentrações de espécies químicas tais como o carbono elementar e alguns metais tóxicos (Pb, As e Ni) serão objeto de comparação com as concentrações de referência estabelecidas nas normas sobre a qualidade do ar.

Para efeitos de comparação entre as concentrações de material particulado medidas ao longo da campanha CV-Dust e a concentração média diária de referência estabelecida pela OMS, a concentração de PM<sub>10</sub> em cada amostra é considerada como sendo a concentração média do período correspondente ao tempo da amostragem. Deste modo, para um conjunto de amostras consecutivas em que pelo menos uma delas tem duração inferior a um dia, foi calculada a concentração média para o intervalo de tempo que decorre entre o início da primeira amostragem e o fim da última amostragem. Para os dados do GRIMM, os excessos de PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> foram determinados com base nos valores médios das respetivas concentrações, considerando intervalos de tempo de 24 horas e as gamas de tamanho que compõem cada uma das classes de partículas. Para os cálculos, foram usados os dados resultantes da correção prévia dos parâmetros que serviram de base para a conversão do registo do aparelho em termos de número de partículas para os valores da massa, conforme descrito na publicação de Pio *et al.* (2014).

Com base nos dados dos filtros, verifica-se que dos 313 dias efetivos de amostragem realizada na Cidade da Praia, cerca de 29 % desse tempo (isto é, 92 dias) apresenta concentrações de PM<sub>10</sub> acima do limite regulamentar estabelecido pela OMS. Por seu turno, a concentração média de PM<sub>10</sub> registado para o ano 2011 (59,4 µg/m<sup>3</sup>) é praticamente igual ao triplo do limite anual estabelecido pela OMS. Por outro lado, durante a campanha foram registados 33 dias durante os quais as concentrações de PM<sub>10</sub> ultrapassaram 75 µg/m<sup>3</sup>, sendo este o limite diário estabelecido pela OMS como sendo a margem de tolerância para um número de dias não superior 35 durante um ano.

Na Figura IV-30 é apresentada a distribuição do número de dias de excedência por intervalo de concentração do aerossol quantificado nos filtros (PM<sub>10</sub>) e pelo GRIMM (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>). Uma perspectiva sobre a distribuição dos dias de excedência ao longo do ano é apresentada no gráfico da Figura IV-31.

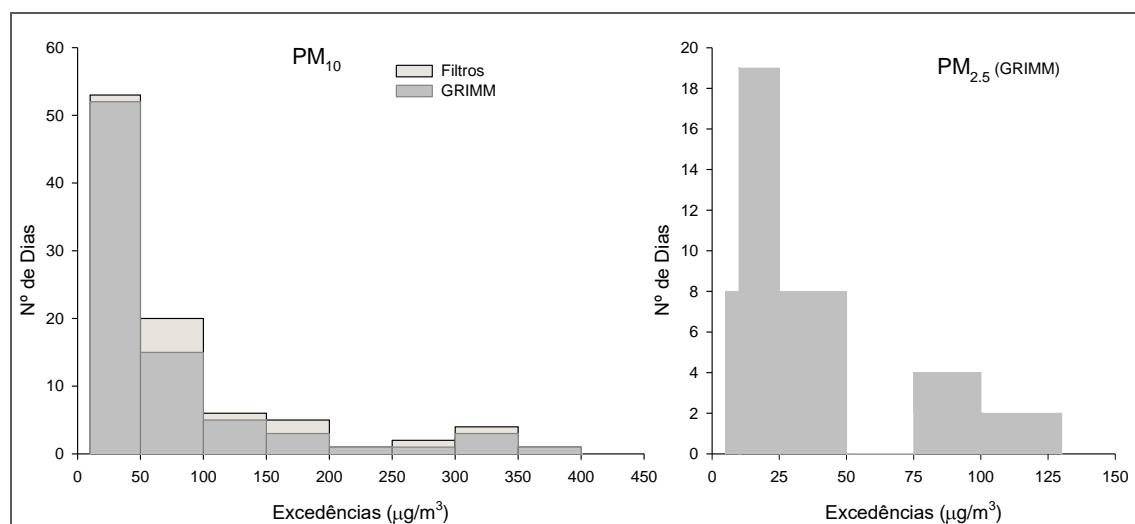


Figura IV-30: Distribuição do número de dias por intervalo de excedências com relação aos limites de PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub> previstos pela OMS.

Os dados do GRIMM referem-se ao período até 6 de dezembro, o que corresponde a uma redução de 26 dias de excedência registrados no período adicional de funcionamento regular dos amostradores.

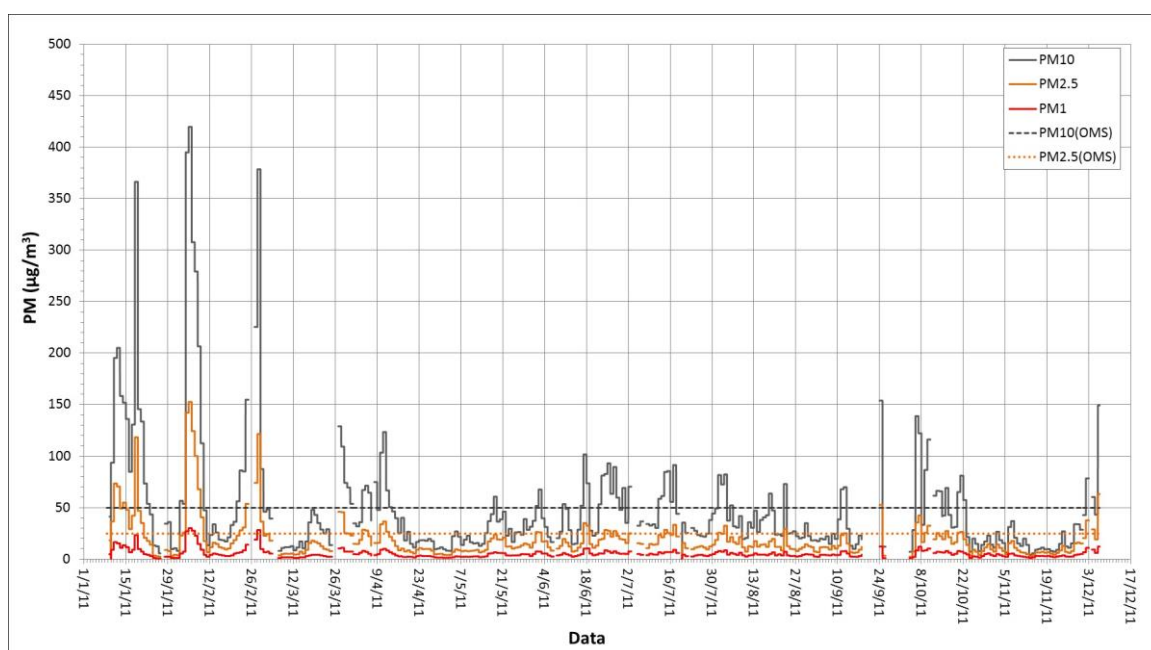


Figura IV-31: Evolução temporal das concentrações médias diárias de PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> entre janeiro e dezembro de 2011 – dados relativos às medições do GRIMM.

Conforme é evidenciado na Figura IV-30, os dados das medições do GRIMM reproduzem a distribuição dos dias de excedência da concentração de PM<sub>10</sub> nos filtros, não obstante o número de dias e a extensão dos excessos serem ligeiramente inferiores, o que se justifica pelo déficit das medições do aparelho com relação aos amostradores. Relativamente às partículas PM<sub>2.5</sub>, a concentração média anual ultrapassa o limite regulamentar em quase o dobro. Em termos diários, os registos evidenciam a ocorrência de 41 dias de excesso, sendo 11 o número de dias com concentração acima do limite de tolerância, que é fixado em 37,5 µg/m<sup>3</sup> pela OMS (2006).

Seguindo a evolução temporal das concentrações médias diárias (Figura IV-31), verifica-se que os maiores desvios relativamente aos limites regulamentares ocorrem sobretudo durante os eventos da poeira do Sara, com particular incidência nos meses de dezembro a fevereiro. Para os períodos de poeira intensa, as estimativas de concentração média diária de PM<sub>10</sub> atingem valores da ordem de oito vezes o limite diário estabelecido pela OMS, o que representa um risco elevado para a saúde.

Estudos epidemiológicos realizados ao longo dos anos sugerem a existência de uma forte associação entre a variação diária de material particulado na atmosfera e a taxa de mortalidade em ambientes urbanos. Com efeito, baseando na análise de série de dados sobre poluição do ar e a mortalidade produzidos em mais de uma centena de estudos em várias cidades, Stieb *et al.* (2002) assinalaram que a mortalidade pode aumentar em cerca de 2 % para variações de concentração de PM<sub>10</sub> à volta de 31,3 µg/m<sup>3</sup>. Estudos de Peng *et al.* (2005), baseados na modelação de dados de 100 cidades dos Estados Unidos, entre 1987 e 2000, revelaram que o aumento de 10 µg/m<sup>3</sup> de partículas PM<sub>10</sub> em intervalo de tempo de 1 dia induz a um aumento sazonal da mortalidade, com variações em cerca de 0,14 % (primavera e outono), 0,15 % (inverno) e 36 % (verão). Incrementos da mortalidade em cerca de 0,5 % para variações da concentração de PM<sub>10</sub> de 10 µg/m<sup>3</sup> (em intervalos de 24h) são referidos no guia da qualidade do ar da OMS (2006), com base em resultados de estudos realizados na Europa, América do Norte e Ásia. Admitindo que uma concentração de PM<sub>10</sub> de 150 µg/m<sup>3</sup> pode induzir a um aumento de mortalidade à volta de 5 %, à escala diária, a OMS recomenda a adoção de medidas de mitigação quando a referida concentração é registada. Com relação às partículas PM<sub>2.5</sub>, estudos de Atkinson *et al.* (2014) revelam que um incremento de 10 µg/m<sup>3</sup> pode induzir a um aumento do risco de mortalidade em cerca de 1,04 %. Os mesmos autores sugerem que as mortes provocadas por causas respiratórias apresentam maior taxa de variação do que as provocadas por causas cardiovasculares, sendo as variações iguais a 1,51 % e 0,84 %, respetivamente.

Relativamente aos elementos metálicos alvos de regulamentação (As, Pb e Ni), as concentrações médias anuais registadas no presente estudo (Tabela IV-4) situam-se a cerca de 6 %, 10 % e 12 % dos valores limite estabelecidos pela Comissão Europeia (URL 2), respetivamente a As (6 ng/m<sup>3</sup>), Pb (0,5 µg/m<sup>3</sup>) e Ni (20 ng/m<sup>3</sup>) – os valores entre parênteses referem-se aos limites regulamentares da UE. No entanto, importa realçar que para os elementos em destaque as concentrações referidas no presente estudo representam a quantidade média global obtida através da análise elementar e, consequentemente, os valores indicados na Tabela IV-4 não discriminam a forma química em que os referidos elementos se encontram, isto é, não permitem inferências sobre a especiação dos mesmos. Como é sabido, a especiação dos elementos químicos é um aspeto chave a ter em conta no estudo das respetivas propriedades toxicológicas.

Quanto ao EC, os riscos associados à exposição das pessoas a este poluente podem ser analisados tomando as partículas originárias dos processos de combustão como indicador, destacando-se as partículas finas originárias da queima dos combustíveis no tráfico automóvel. Note-se que no presente estudo, a fração fina concentra quase a totalidade do EC quantificado nas amostras com impacção, sendo que os dois estágios da gama submicrométrica (< 0,49 µm e 0,49 a 0,95 µm) contribuem, em média, com cerca de 90 % da concentração total da espécie. Estudos inseridos na publicação de Schauer, J. (2003) revelam que, de entre as fontes contribuidoras para as partículas do EC, a queima dos combustíveis nos veículos (gasóleo e gasolina) contribui entre 76 % a 97 %, enquanto a contribuição da queima da biomassa se situa entre 0,7 % a 25 % e a contribuição das restantes fontes varia entre 0,5 % e 17 %.

Examinando a associação entre as concentrações de PM<sub>2.5</sub> e seus constituintes (nomeadamente o EC) e os registos da mortalidade causada por doenças cardiovasculares e respiratórias na Califórnia, Ostro *et al.* (2010) identificaram variações importantes dos riscos de morte, sendo os efeitos derivados do EC estimados em cerca de cinco vezes superior aos do PM<sub>2.5</sub>. Com base no estudo da variabilidade da concentração de PM, BC (sigla inglesa de *black carbon* - carbono negro) e alguns poluentes gasosos (ex: CO e NO<sub>2</sub> e NO) em diferentes ambientes atmosféricos, Reche *et al.* (2011) sugeriram que a combinação das medições de PM<sub>10</sub> e BC em áreas urbanas podia ser útil para a avaliação da qualidade do ar. No estudo em referência, os autores observaram uma forte correlação entre as concentrações de BC e as concentrações dos gases poluentes anteriormente exemplificados, o que pode permitir uma extrapolação do nível de exposição das pessoas às emissões do tráfico rodoviário, desde que as medições sejam feitas a nível local, tendo em conta as variações da razão BC/CO, BC/NO<sub>2</sub> e BC/NO em função da distância das fontes

emissoras. Baseando em séries de dados epidemiológicos relacionados com estimativas de PM e partículas de carbono negro (referidos como BCP - *black carbon particle*), Jansen *et al.* (2011) estimaram que o aumento da esperança de vida resultante da redução do tráfego automóvel é cerca de quatro a nove vezes superior quando a variação é expressa em termos de BCP do que quando é expressa em termos de variação da massa de PM<sub>2.5</sub>.

Em Cabo Verde, não são conhecidos estudos epidemiológicos que se debruçam sobre os efeitos da poluição do ar na saúde das populações. No entanto, são habituais as queixas de problemas respiratórios, empiricamente referidos pela população local como sendo *gripe* ou, às vezes, como *constipação*. Embora não existam dados oficiais que possam elucidar sobre eventuais causas dos sintomas, pois as pessoas nem sempre recorrem aos serviços de saúde ou, quando recorrem, as causas dos sintomas nem sempre são identificadas, constata-se que a frequência e a gravidade dos problemas aumentam sobretudo nos períodos que sucedem aos eventos da *bruma seca*. Por outro lado, o perfil epidemiológico do País caracteriza-se por uma forte incidência de doenças de foro respiratório e cardiovascular, assim como por patologias oculares e dermatológicas.

De acordo com os dados estatísticos oficiais do País, os problemas respiratórios e cardiovasculares situam-se entre as dez principais causas de morte a nível nacional e estão entre as três primeiras causas de morte por doenças não transmissíveis (DNT), sendo as doenças cardiovasculares aquelas que predominam. A seguir às doenças cerebrovasculares que constituem a maior causa de morte por doenças do aparelho circulatório, o infarto do miocárdio e a insuficiência cardíaca são as duas principais causas da morte relacionada com as patologias do grupo, representando cada um, em média, cerca de 13 % durante o período de 2006 a 2013. Por seu turno, a isquemia é responsável por cerca de 1,8% das mortes associadas aos problemas circulatórios. De entre as perturbações respiratórias, a maior contribuição para as estatísticas da mortalidade em Cabo Verde provém da pneumonia, que representa cerca de 49 % (entre 41 % e 57 %), enquanto a insuficiência respiratória aguda e o edema pulmonar contam em média cerca de 14 % e 9 % do grupo, respetivamente, com uma tendência decrescente a partir de 2011. Por seu turno, a mortalidade causada pelos tumores do sistema respiratório (ex: cancro do pulmão e da garganta) e por doença pulmonar obstrutiva crónica (DPOC) são também registados no País, embora a sua contribuição para as estatísticas da mortalidade seja relativamente baixa.

Nas figuras IV.32 e IV.33 são apresentados alguns dados estatísticos sobre a contribuição das doenças cardiovasculares e respiratórias para a mortalidade em Cabo Verde, os quais ilustram o perfil epidemiológico do arquipélago.

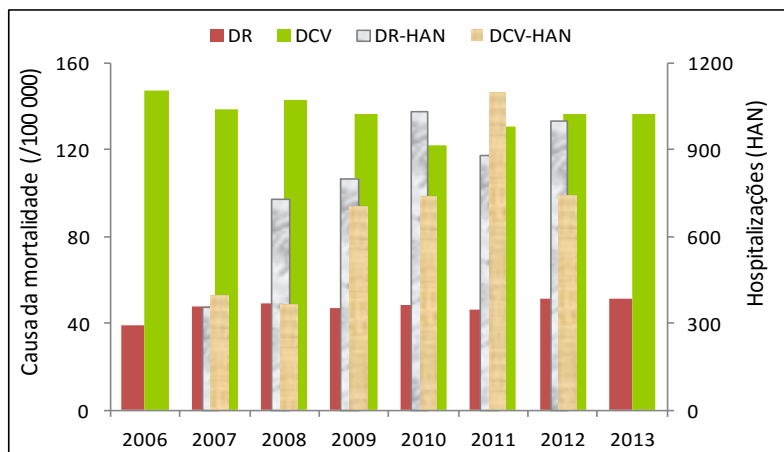


Figura IV-32: Causas de mortalidade em Cabo Verde e hospitalizações no Hospital Agostinho Neto (HAN) devidas às doenças respiratórias - (DR) e cardiovasculares (DCV). Fonte: Ministério da Saúde (URL 12).

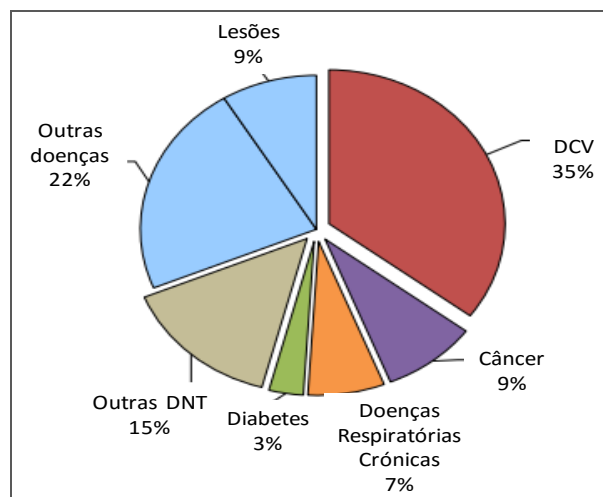


Figura IV-33: Contribuição das principais doenças para a mortalidade global em Cabo Verde, 2 600 (ano 2014) – adaptado do relatório da OMS (URL 13).

Não obstante a relevância dos dados epidemiológicos apresentados anteriormente, convém referir que os mesmos estão afetados por muitas incertezas, fruto das limitações dos registos do

sistema nacional de saúde, conforme é recorrentemente referido nos relatórios da OMS. Por outro lado, a inexistência de mecanismos de vigilância sanitária que permitam fazer o cruzamento entre os dados epidemiológicos e os fatores ambientais com potencial de impacto negativo direto no estado de saúde das populações, como é o caso da poluição do ar, inviabiliza o estabelecimento de relações entre as concentrações de poluentes atmosféricos no arquipélago e a ocorrência das doenças atrás mencionadas. Importa referir que muitos estudos [ex: (Aaron *et al.*, 2005; Pope III *et al.*, 2002; Rundell *et al.*, 2007; Turner *et al.*, 2011)] mostram uma associação positiva e direta entre algumas das doenças citadas e a exposição das pessoas às partículas em suspensão no ar, sendo alguns dos constituintes mais comuns (caso do EC) recorrentemente referenciados como fatores de agravamento do risco.

---

## **V. CONCLUSÕES**



Ao longo do período da campanha CV-Dust realizada na Cidade da Praia, a concentração de aerossol atmosférico varia consideravelmente, com as partículas PM10 a apresentarem concentrações entre  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  até  $507 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , com médias horárias que podem ultrapassar  $700 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . As partículas PM2.5 representam, em média, cerca de 39 % da massa de PM10. As concentrações mais elevadas de PM10 foram observadas no período entre finais de novembro e início de março, sendo os eventos de poeira intensa observados predominantemente em fevereiro. Durante os períodos de poeira, a concentração de PM10 situa-se invariavelmente acima de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo o valor médio à volta de  $168 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , o que é cerca de quatro vezes superior à concentração média correspondente ao período marcado pela influência de massas de ar oceânicas.

Tendo em conta os resultados da análise química, algumas espécies constituintes do aerossol estudado se destacam pelo seu peso relativamente à massa total das amostras: i) os iões solúveis em água, sendo a maioria constituintes do sal marinho ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ); ii) os constituintes maioritários da crosta terrestre, destacando-se o Si, Al e Fe, mas também o  $\text{CO}_3^{2-}$  e, em menor escala, os elementos Ca, K, Mg e Na; iii) o carbono orgânico (OC). Os padrões de variação temporal destes constituintes sugerem que a concentração do aerossol atmosférico no arquipélago e a sua composição química são modelados pelo sal marinho e pela poeira transportada do continente africano, sobretudo a poeira originária da região do Sara-Sahel. Com base nos resultados do balanço mássico, utilizando espécies indicadoras das fontes contribuidoras para a concentração do aerossol nas amostras, a contribuição média do sal marinho e da poeira mineral se situa à volta de 17 % e 47 %, respetivamente. A parcela restante corresponde aos constituintes não identificados (cerca de 29 %), enquanto o aerossol secundário (representado pelos iões  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e fração não marinha do  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e o aerossol carbonáceo (OC e EC) representam cada um cerca de 4 % e 3 %, respetivamente. Estes resultados demonstram que a influência antropogénica para a composição do aerossol atmosférico na região é pouco relevante, tendo em conta a abundância relativa das espécies traçadoras da referida fonte, tais como o carbono elementar e alguns elementos metálicos frequentemente associados aos processos de incineração (ex: Zn) e à queima de combustíveis fósseis (ex: Cu e Pb). A contribuição do carbono elementar para a massa do aerossol situa-se a níveis residuais ao longo de toda a campanha, sendo a concentração mais elevada igual a  $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , o qual corresponde a apenas 2,5 % da massa de PM10 da respetiva amostra.

A análise da distribuição por tamanho dos constituintes do aerossol confirmam a tendência habitualmente referida na literatura: i) os constituintes originários de fontes primárias (poeira mineral - ex: ião carbonato e cálcio; sal marinho - ex: sódio e cloro) concentram-se predominantemente na fração grosseira ( $D_p > 2.5 \mu\text{m}$ ), acima dos 60 % das respetivas concentrações totais; ii) enquanto as espécies resultantes da conversão gás-partícula (ex: amónio e sulfato não marinho) se concentram na fração fina ( $D_p < 2.5 \mu\text{m}$ ), acima dos 70 % das respetivas concentrações totais. A fração carbonácea encontra-se predominantemente nas partículas finas, sendo que o carbono elementar e o carbono orgânico medidos nesta fração correspondem, em média, 99 % e 76 % das respetivas concentrações globais. A concentração do material carbonáceo (EC + OC) diminui à medida que aumenta o tamanho das partículas, desde 15 % da concentração do aerossol existente na fração inferior a  $0.49 \mu\text{m}$  (menor estágio do impactor Hi-Vol) até 1,1 % da concentração de material particulado existente na fração de tamanho entre 7.2 e  $10 \mu\text{m}$  (maior estágio da gama PM10 do impactor Hi-Vol).

Os balanços mássicos do aerossol revelaram um perfil de variação sazonal da concentração dos constituintes que acompanha a variação sazonal das condições meteorológicas na região norte-ocidental da África. Com efeito, a maior variação foi observada para os constituintes caraterísticos da poeira mineral, cujas concentrações revelaram ser mais elevadas durante os meses em que ocorrem os eventos da bruma seca, entre outubro e fevereiro, enquanto concentrações mais baixas foram registadas nos períodos marcados pela influência das massas de ar oceânicas.

Os resultados obtidos no presente estudo fornecem pistas relevantes para uma avaliação da influência da poeira mineral do Sara sobre a concentração e composição química do aerossol atmosférico no arquipélago de Cabo Verde. A quantificação do material particulado contido nas amostras, a sua caraterização granulométrica e a análise da composição química permitem deduzir a influência dos fatores determinantes para a concentração do aerossol na região de estudo, designadamente o transporte da poeira a partir de fontes localizadas no Norte de África, a emissão de fontes locais e os processos secundários na atmosfera (conversões de fase e reações químicas). Para a elucidação da influência global dos processos atrás mencionados, o tratamento dos dados recolhidos com base na análise multivariada (análise por componente principal e fatorização de matrizes positivas) e o uso do balanço mássico dos constituintes do aerossol revelaram ser abordagens muito consistentes, não obstante as limitações associadas a estes métodos. Por outro lado, a simulação das trajetórias das massas de ar com o Hysplit demonstrou ser um recurso complementar de grande mais-valia para o estudo do aerossol atmosférico.

Os resultados do presente estudo revelam que as concentrações médias de PM10 e PM2.5 para o ano 2011 são superiores aos limites regulamentares da OMS em fatores próximos de 3 e 2, respetivamente. A extensão e a frequência com que as concentrações de PM10 e PM2.5 excederam os limites diários, 30 % e 20 % dos dias, respetivamente, demonstram que o material particulado constitui um indicador importante a ser ponderado na avaliação da qualidade do ar na Cidade da Praia (e no arquipélago em geral), sendo o transporte da poeira do Norte de África uma variável crucial a ser considerada nessa ponderação.

Apesar do conhecimento atual sobre a relação entre os poluentes do ar e a redução do bem-estar e da expectativa de vida das pessoas, algumas limitações ainda prevalecem a nível de Cabo Verde e a nível global, incluindo a escassez de dados epidemiológicos e a falta de monitorização da qualidade do ar em intervalos de tempo prolongados e com elevada resolução temporal, que abrangem a grande diversidade de poluentes críticos para a saúde humana e para o ambiente. Tendo em conta o perfil epidemiológico do País e o facto de a qualidade do ar ser influenciado por uma grande variedade de fatores, sendo que muitos poluentes tais como partículas supensas e compostos tóxicos libertados pela queima de combustíveis fósseis (ex: EC, COVs, SOx e NOx) são bem reconhecidos como prejudiciais para a saúde, estudos se revelam necessários para o esclarecimento sobre possíveis relações entre a poluição atmosférica, nomeadamente a influência da poeira do Sara, e a incidência das doenças respiratórias e cardiovasculares, de entre outras patologias frequentemente registadas no País.

Devido à complexidade do ambiente atmosférico e à diversidade de variáveis relevantes para o estudo da poluição atmosférica, o controle adequado da qualidade do ar e a avaliação dos efeitos dos poluentes sobre a saúde das populações e dos ecossistemas requer um suporte tecnológico avançado e pessoal técnico especializado. Esta exigência justifica em grande medida o fato de a maioria dos dados sobre a qualidade do ar e os registos epidemiológicos associados à poluição atmosférica dizerem respeito aos países desenvolvidos, um cenário que denota a relação entre o nível de desenvolvimento social e económico e a capacidade de os países implementarem um sistema eficiente de gestão da qualidade do ar. Deste modo, o desenvolvimento de uma consciência institucional e pública comprometida com a qualidade do meio ambiente no geral e com o bem estar das populações, em particular, afigura-se como condição essencial e os esforços para compreender e mitigar os efeitos da poluição do ar sobre a saúde das populações podem ser orientados por este pressuposto.

---

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## BIBLIOGRAFIAS

- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P.M., Exposito, F., Garcia, O., Diaz, J.P., Van Dingenen, R., Putaud, J.P., 2005. Characterisation of TSP and PM<sub>2.5</sub> at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmos. Environ.* 39, 4715–4728.
- Alastuey, A., Querol, X., Rodriguez, S., Plana, F., Lopez-Soler, A., Ruiz, C., Mantilla, E., 2004. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmos. Environ.* 38, 4979–4992.
- Alfaro, S.C., 2008. Influence of soil texture on the binding energies of fine mineral dust particles potentially released by wind erosion. *Geomorphology* 93, 157–167.
- Alfaro, S.C., Gaudichet, A., Gomes, L., Maille, M., 1997. Modeling the size distribution of a soil aerosol produced by sandblasting. *J. Geophys. Res.* 102, 11239–11249.
- Alfaro, S.C., Gaudichet, A., Gomes, L., Maille, M., 1998. Mineral aerosol production by wind erosion: aerosol particle sizes and binding energies. *Geophys. Res. Lett.* 25, 991–994.
- Alfaro, S.C., Gomes, L., 2001. Modeling mineral aerosol production by wind erosion: Emission intensities and aerosol size distributions in source areas. *J. Geophys. Res.* 106, 18075–18084.
- Alfaro, S.C., Rajot, J.L., Nickling, W., 2004. Estimation of PM<sub>20</sub> emissions by wind erosion: main sources of uncertainties. *Geomorphology* 59, 63–74.
- Almeida, S. M., 2004. Composição e origem do aerossol atmosférico em zona urbano-industrial. Tese de Doutorado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2006. Approaching PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5</sub> – 10 source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. *Sci. Total Environ.* 368, 663–674.
- Almeida-Silva, M., Almeida, S.M., Cardoso, J., Nunes, T., Reis, M.A., Chaves, P.C., Pio, C.A., 2014. Characterization of the aeolian aerosol from Cape Verde by k<sub>0</sub>-INAA and PIXE. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 300, 629–635.
- Almeida-Silva, M., Almeida, S.M., Freitas, M.C., Pio, C.A., Nunes, T., Cardoso, J., 2013. Impact of Sahara Dust Transport on Cape Verde Atmospheric Element Particles. *J. Toxicol. Environ. Heal. a-Current Issues* 76, 240–251.
- Andreae, M.O., 2009. Natural and anthropogenic aerosols and their effects on clouds, precipitation and climate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, A42–A42.
- Andreae, M.O., Andreae, T.W., Annegarn, H., Beer, J., Cachier, H., Le Canut, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Salma, I., Wienhold, F.G., Zenker, T., 1998. Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: 2. Aerosol chemical composition. *J. Geophys. Res.* 103, 32119.
- Andreae, M.O., Browell, E. V., Garstang, M., Gregory, G.L., Harriss, R.C., Hill, G.F., Jacob, D.J., Pereira, M.C., Sachse, G.W., Setzer, A.W., Silva Dias, P.L., Talbot, R.W., Torres, A.L., Wofsy, S.C., 1988. Biomass-Burning Emissions and Associated Haze Layers Over Amazonia. *J. Geophys. Res.* 93, 1509–1527.

- Andreae, M.O., Rosenfeld, D., 2008. Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Rev.* 89, 13–41.
- Ansmann, A., Baars, H., Tesche, M., Müller, D., Althausen, D., Engelmann, R., Pauliquevis, T., Artaxo, P., 2009. Dust and smoke transport from Africa to South America: Lidar profiling over Cape Verde and the Amazon rainforest. *Geophys. Res. Lett.* 36, L11802.
- Ansmann, A., Bosenberg, J., Chaikovsky, A., Comeron, A., Eckhardt, S., Eixmann, R., Freudenthaler, V., Ginoux, P., Komguem, L., Linne, H., Marquez, M.A.L., Matthias, V., Mattis, I., Mitev, V., Müller, D., Music, S., Nickovic, S., Pelon, J., Sauvage, L., Sobolewsky, P., Srivastava, M.K., Stohl, A., Torres, O., Vaughan, G., Wandinger, U., Wiegner, M., 2003. Long-range transport of Saharan dust to northern Europe: The 11-16 October 2001 outbreak observed with EARLINET. *J. Geophys. Res.* 108, 4783.
- Ansmann, A., Petzold, A., Kandler, K., Tegen, I., Wendisch, M., Müller, D., Weinzierl, B., Müller, T., Heintzenberg, J., 2011. Saharan Mineral Dust Experiments SAMUM-1 and SAMUM-2: what have we learned? *Tellus Ser. B Chem. Phys. Meteorol.* 63, 403–429.
- Arimoto, R., 2001. Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth-Science Rev.* 54, 29–42.
- Atkinson, R.W., Kang, S., Anderson, H.R., Mills, I.C., Walton, H.A., 2014. Epidemiological time series studies of PM<sub>2.5</sub> and daily mortality and hospital admissions: a systematic review and meta-analysis. *Thorax* 69, 1-6.
- Barker, A. V, Pilbeam, D.J., 2007. Handbook of plant nutrition, Environment. CRC/Taylor & Francis.
- Ben-Ami, Y., Koren, I., Altaratz, O., 2009. Patterns of North African dust transport over the Atlantic: winter vs. summer, based on CALIPSO first year data. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7867–7875.
- Bian, H.S., Zender, C.S., 2003. Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake. *J. Geophys. Res.* 108, 4672.
- Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Sci. Technol.* 25, 221-241.
- Bouet, C., Cautenet, G., Washington, R., Todd, M.C., Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., 2007. Mesoscale modeling of aeolian dust emission during the BoDEx 2005 experiment. *Geophys. Res. Lett.* 34, L07812.
- Browne, M.W., 2001. An Overview of Analytic Rotation in Exploratory Factor Analysis. *Multivariate Behav. Res.* 36, 111–150.
- Burkart, J., Steiner, G., Reischl, G., Moshhammer, H., Neuberger, M., Hitznerberger, R., 2010. Characterizing the performance of two optical particle counters (Grimm OPC1.108 and OPC1.109) under urban aerosol conditions. *J. Aerosol Sci.* 41, 953–962.
- Burpee, R.W., 1972. The Origin and Structure of Easterly Waves in the Lower Troposphere of North Africa. *J. Atmos. Sci.* 29, 79–90.
- Callot, Y., Marticorena, B., Bergametti, G., 2000. Geomorphologic approach for modelling the surface features of arid environments in a model of dust emissions: application to the Sahara desert. *Geodin. Acta* 13, 245–270.
- Cape, J. N., Methven, J., and Hudson, L. E., 2000. The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland. *Atmos. Environ.*, 34, 3651–3663.

- Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M., Chatenet, B., 1998. Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophys. Res. Lett.* 25, 983–986.
- Carslaw, K.S., Boucher, O., Spracklen, D. V, Mann, G.W., Rae, J.G.L., Woodward, S., Kulmala, M., 2010. A review of natural aerosol interactions and feedbacks within the Earth system. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1701–1737.
- Cass, G.R., 1979. On the relationship between sulfate air quality and visibility with examples in los angeles. *Atmos. Environ.* 1967 13, 1069–1084.
- Castillo, S., Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Gibbons, W., 2008. Trace element variation in size-fractionated African desert dusts. *J. Arid Environ.* 72, 1034–1045.
- Chepil, W.S., 1958. Soil conditions that influence wind erosion. US Department of Agriculture.
- Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M.M., Ning, Z., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2011. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM<sub>10-2.5</sub>) in the Los Angeles area. *Atmos. Environ.* 45, 2651–2662.
- Chiapello, I., Bergametti, G., Chatenet, B., Bousquet, P., Dulac, F., Soares, E.S., 1997. Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic. *J. Geophys. Res.* 102, 701–709.
- Chiapello, I., Bergametti, G., Gomes, L., Chatenet, B., Dulac, F., Pimenta, J., Soares, E.S., 1995. An Additional Low Layer Transport of Sahelian and Saharan Dust over the North-Eastern Tropical Atlantic. *Geophys. Res. Lett.* 22, 3191–3194.
- Chiapello, I., Moulin, C., Prospero, J.M., 2005. Understanding the long-term variability of African dust transport across the Atlantic as recorded in both Barbados surface concentrations and large-scale Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) optical thickness. *J. Geophys. Res.* 110, D10S10.
- Chomette, O., Legrand, M., Marticorena, B., 1999. Determination of the wind speed threshold for the emission of desert dust using satellite remote sensing in the thermal infrared. *J. Geophys. Res.* 104, 31207–31215.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Person, W. R., Frazier, C. A., and Purcell, R. G., 1993. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and application in the US air quality studies, *Atmos. Environ.*, 27A, 1185–120.
- Claquin, T., Schulz, M., Balkanski, Y., Boucher, O., 1998. Uncertainties in assessing radiative forcing by mineral dust. *Tellus Ser. B-Chemical Phys. Meteorol.* 50, 491–505.
- Clark, C.D., Zika, R.G., 2000. Marine Organic Photochemistry : From the Sea Surface to Marine Aerosols. *Mar. Chem., The Handbook of Environmental Chemistry* 5, 1–33.
- Clarkson, D.B., Jennrich, R.I., 1988. Quartic rotation criteria and algorithms. *Psychometrika* 53, 251–259.
- Coen, M.C., Weingartner, E., Schaub, D., Hueglin, C., Corrigan, C., Henning, S., Schwikowski, M., Baltensperger, U., 2004. Saharan dust events at the Jungfraujoch: detection by wavelength dependence of the single scattering albedo and first climatology analysis. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 2465–2480.
- Cohen, A.J., Anderson, H.R., Ostro, B., Pandey, K.D., Krzyzanowski, M., Kunzli, N., Gutschmidt, K.,

- Pope, A., Romieu, I., Samet, J.M., Smith, K., 2005. The global burden of disease due to outdoor air pollution. *J. Toxicol. Environ. Heal. a-Current Issues* 68, 1301–1307.
- Colomb, A., Jacob, V., Debionne, J.L., Aymoz, G., Jaffrezo, J.L., 2002. Vocs evolution during a saharan dust episode in an alpine valley in august 2000. *Fresenius Environ. Bull.* 11, 441–453.
- Cook, A.G., Weinstein, P., Centeno, J.A., 2005. Health effects of natural dust - Role of trace elements and compounds. *Biol. Trace Elem. Res.* 103, 1–15.
- Cook, J., Highwood, E.J., 2004. Climate response to tropospheric absorbing aerosols in an intermediate general-circulation model. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 130, 175–191.
- Coudé-Gaussen, G., 1991. *Les Poussières Sahariennes*. John Libbey, Paris.
- Cruz, C.N., Pandis, S.N., 1997. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei. *Atmos. Environ.* 31, 2205–2214.
- Cuesta, J., Lavaysse, C., Flamant, C., Mimouni, M., Knippertz, P., 2010. Northward bursts of the West African monsoon leading to rainfall over the Hoggar Massif, Algeria. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 136, 174–189.
- Cwiertny, D.M., Young, M.A., Grassian, V.H., 2008. Chemistry and photochemistry of mineral dust aerosol. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 59, 27–51.
- D’Almeida, G.A., 1986. A Model for Saharan Dust Transport. *J. Clim. Appl. Meteorol.* 25, 903–916.
- D’Almeida, G.A., Schutz, L., 1983. Number, Mass and Volume Distributions of Mineral Aerosol and Soils of the Sahara. *J. Clim. Appl. Meteorol.* 22, 233–243.
- Davison, R.L., Natusch, D.F.S., Wallace, J.R., 1974. Trace elements in fly ash. Dependence of concentration on particle size. *Environ. Sci. Technol.* 8, 1107–1113.
- DeCarlo P, Slowik JG, Worsnop DR, Davidovits P, Jimenez JL., 2004. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Sci Technol* 38:1185–1205.
- Dentener, F.J., Carmichael, G.R., Zhang, Y., Lelieveld, J., Crutzen, P.J., 1996. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *J. Geophys. Res.* 101, 22869–22889.
- Doney, S.C., Lima, I., Feely, R.A., Glover, D.M., Lindsay, K., Mahowald, N., Moore, J.K., Wanninkhof, R., 2009. Mechanisms governing interannual variability in upper-ocean inorganic carbon system and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes: Physical climate and atmospheric dust. *Deep. Res. Part II-Topical Stud. Oceanogr.* 56, 640–655.
- Draxler, R.R., Hess, G.D., 1998. An Overview of the HYSPLIT\_4 Modelling System for Trajectories , Dispersion , and Deposition. *Aust. Meteorol. Mag.* 47, 295–308.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2013. Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD. [WWW Document]. URL <http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- Duarte, R.M.B.O., Mieiro, C.L., Penetra, A., Pio, C.A., Duarte, A.C., 2008. Carbonaceous materials in size-segregated atmospheric aerosols from urban and coastal-rural areas at the Western European Coast. *Atmos. Res.* 90, 253–263.
- Dubovik, O., Holben, B., Eck, T.F., Smirnov, A., Kaufman, Y.J., King, M.D., Tanre, D., Slutsker, I., 2002. Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations. *J. Atmos. Sci.* 59, 590–608.



- Duce, R.A., 1995. Sources, Distributions, and Fluxes of Mineral Aerosols and Their Relationship to Climate.pdf. In: *Aerosol Forcing of Climate*. pp. 43–72.
- Duce, R.A., Tindale, N.W., 1991. Atmospheric Transport of Iron and Its Deposition in the Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 36, 1715–1726.
- Dunion, J.P., Velden, C.S., 2004. The impact of the Saharan air layer on Atlantic tropical cyclone activity. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 85, 353–365.
- Duursma, E.K., Dawson, R. (Eds.), 1981. *Marine Organic Photochemistry: Evolution, Composition, Interactions and Chemistry of Organic Matter in Seawater*. Elsevier, Netherlands.
- Eatough, D.J., Eatough, N.L., Obeidi, F., Pang, Y., Modey, W., Long, R., 2001. Continuous Determination of PM 2.5 Mass, Including Semi-Volatile Species. *Aerosol Sci. Technol.* 34, 1–8.
- Ebert, M., Kandler, K., Deutscher, C., Lieke, K., Muller-Ebert, D., Schutz, L., Weinbruch, S., 2008. Chemical and mineralogical composition of aerosol particles at Cape Verde. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, A237–A237.
- Eck, T.F., Holben, B.N., Ward, D.E., Mukelabai, M.M., Dubovik, O., Smirnov, A., Schafer, J.S., Hsu, N.C., Piketh, S.J., Queface, A., Le Roux, J., Swap, R.J., Slutsker, I., 2003. Variability of biomass burning aerosol optical characteristics in southern Africa during the SAFARI 2000 dry season campaign and a comparison of single scattering albedo estimates from radiometric measurements. *J. Geophys. Res.* 108, 8477.
- Eltayeb, M.A., Van Grieken, R., Maenhaut, W., Annegarn, H., 1993. Aerosol-soil fractionation for Namib Desert samples. *Atmos. Environ. Part A. Gen. Top.* 27, 669–678.
- Eltayeb, M.A.H., Injuk, J., Maenhaut, W., Van Grieken, R.E., 2001. Elemental composition of mineral aerosol generated from Sudan Sahara Sand. *J. Atmos. Chem.* 40, 247–273.
- Engelhart, G.J., Hildebrandt, L., Kostenidou, E., Mihalopoulos, N., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2010. Water content of aged aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 911–920.
- Engelstaedter, S., Kohfeld, K.E., Tegen, I., Harrison, S.P., 2003. Controls of dust emissions by vegetation and topographic depressions: An evaluation using dust storm frequency data. *Geophys. Res. Lett.* 30, 1294.
- Engelstaedter, S., Tegen, I., Washington, R., 2006. North African dust emissions and transport. *Earth-Science Rev.* 79, 73–100.
- Fan, S.M., Horowitz, L.W., Levy, H., Moxim, W.J., 2004. Impact of air pollution on wet deposition of mineral dust aerosols. *Geophys. Res. Lett.* 31, L02104.
- Fécan, F., Marticorena, B., Bergametti, G., 1999. Parametrization of the increase of the aeolian erosion threshold wind friction velocity due to soil moisture for arid and semi-arid areas. *Ann. Geophys.* 17, 149–157.
- Feingold, G., Siebert, H., 2009. Cloud-Aerosol Interactions from the Micro to the Cloud Scale. *Clouds Perturbed Clim. Syst. Their Relatsh. to Energy Balanc. Atmos. Dyn. Precip.* 319–338.
- Fialho, P., Freitas, M.C., Barata, F., Vieira, B., Hansen, A.D.A., Honrath, R.E., 2006. The Aethalometer calibration and determination of iron concentration in dust aerosols. *J. Aerosol Sci.* 37, 1497–1506.
- Fialho, P., Hansen, A.D.A., Honrath, R.E., 2005. Absorption coefficients by aerosols in remote

- areas: A new approach to decouple dust and black carbon absorption coefficients using seven-wavelength Aethalometer data. *J. Aerosol Sci.* 36, 267–282.
- Finlayson-Pitts, B.J., 2009. Reactions at surfaces in the atmosphere: integration of experiments and theory as necessary (but not necessarily sufficient) for predicting the physical chemistry of aerosols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 7760–7779.
- Foret, G., Bergametti, G., Dulac, F., Menut, L., 2006. An optimized particle size bin scheme for modeling mineral dust aerosol. *J. Geophys. Res.* 111, D17310.
- Formenti, P., Andreae, M.O., Lange, L., Roberts, G., Cafmeyer, J., Rajta, I., Maenhaut, W., Holben, B.N., Artaxo, P., Lelieveld, J., 2001. Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA) - Cooperative LBA Regional Experiment (CLAIRE) in March 1998. *J. Geophys. Res.* 106, 14919–14934.
- Formenti, P., Rajot, J., Desboeufs, K., Caquineau, S., Chevallier, S., Nava, S., Gaudichet, A., Journet, E., Triquet, S., Alfaro, S., Chiari, M., Haywood, J., Coe, H., Highwood, E., 2008. Regional variability of the composition of mineral dust from western Africa: Results from the AMMA SOP0/DABEX and DODO field campaigns. *J. Geophys. Res.* 113, D23S90.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., G. Raga, M.S. and R.V.D., 2007. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Ma. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Friedlander, S.K., 1973. Chemical Element Balances and Identification of Air Pollution Sources. *Environ. Sci. Technol.* 7, 235–240.
- Gama, C., Tchepel, O., Baldasano, J.M., Basart, S., Ferreira, J., Pio, C., Cardoso, J., Borrego, C., 2015. Seasonal patterns of Saharan dust over Cape Verde - a combined approach using observations and modelling. *Tellus Ser. B Chem. Phys. Meteorol.* 67, 24410.
- Ganor, E., Mamane, Y., 1982. Transport of Saharan Dust across the Eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.* 16, 581–587.
- Garrison, V.H., Majewski, M.S., Foreman, W.T., Genualdi, S. a, Mohammed, A., Massey Simonich, S.L., 2013. Persistent organic contaminants in Saharan dust air masses in West Africa, Cape Verde and the eastern Caribbean. *Sci. Total Environ.* 468-469C, 530–543.
- Gaudichet, A., Echalar, F., Chatenet, B., Quisefit, J.P., Malingre, G., Cachier, H., Buat-Menard, P., Artaxo, P., Maenhaut, W., 1995. Trace elements in tropical African savanna biomass burning aerosols. *J. Atmos. Chem.* 22, 19–39.
- Gelado-Caballero, M.D., García, P.L., Prieto, S., Patey, M.D., Collado, C., Brito, J.J.H., 2012. Long-term aerosol measurements in Gran Canaria, Canary Islands: Particle concentration, sources and elemental composition. *J. Geophys. Res.* 117, D03304.
- Gillette, D.A., Walker, T.R., 1977. Characteristics of Airborne Particles Produced by Wind Erosion of Sandy Soil, High Plains of West Texas. *Soil Sci.* 123, 97–110.
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O., Lin, S.J., 2001. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *J. Geophys. Res.* 106, 20255–20273.

- Ginoux, P., Prospero, J., Torres, O., Chin, M., 2004. Long-term simulation of global dust distribution with the GOCART model: correlation with North Atlantic Oscillation. *Environ. Model. Softw.* 19, 113-128.
- Gomes, L., Bergametti, G., Coudé-Gaussen, G., Rognon, P., 1990. Submicron Desert Dusts - a Sandblasting Process. *J. Geophys. Res.* 95, 13927-13935.
- Gonçalves, C., Alves, C., Nunes, T., Rocha, S., Cardoso, J., Cerqueira, M., Pio, C., Almeida, S.M., Hillamo, R., Teinilä, K., 2014. Organic characterisation of PM<sub>10</sub> in Cape Verde under Saharan dust influxes. *Atmos. Environ.* 89, 425-432.
- Goodman, A.L., Li, P., Usher, C.R., Grassian, V.H., 2001. Heterogeneous Uptake of Sulfur Dioxide On Aluminum and Magnesium Oxide Particles. *J. Phys. Chem. A* 105, 6109-6120.
- Goossens, D., Rajot, J.L., 2008. Techniques to measure the dry aeolian deposition of dust in arid and semi-arid landscapes: a comparative study in West Niger. *Earth Surf. Process. Landforms* 33, 178-195.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2001. Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Rev.* 56, 179-204.
- Griffin, D.W., Kubilay, N., Kocak, M., Gray, M.A., Borden, T.C., Shinn, E.A., 2007. Airborne desert dust and aeromicrobiology over the Turkish Mediterranean coastline. *Atmos. Environ.* 41, 4050-4062.
- Grimm, H., Eatough, D.J., 2009. Aerosol measurement: the use of optical light scattering for the determination of particulate size distribution, and particulate mass, including the semi-volatile fraction. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 59, 101-107.
- Grini, A., Zender, C.S., 2004. Roles of saltation, sandblasting, and wind speed variability on mineral dust aerosol size distribution during the Puerto Rican Dust Experiment (PRIDE). *J. Geophys. Res.* 109, D07202.
- Guerrero-Rascado, J.L., Olmo, F.J., Aviles-Rodriguez, I., Navas-Guzman, F., Perez-Ramirez, D., Lyamani, H., Arboledas, L.A., 2009. Extreme Saharan dust event over the southern Iberian Peninsula in september 2007: active and passive remote sensing from surface and satellite. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 8453-8469.
- Guerzoni, S., Chester, R., Herut, B., Loy, M., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., Ziveri, P., 1999. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.* 44, 147-190.
- Guieu, C., Loye-Pilot, M.D., Ridame, C., Thomas, C., 2002. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res.* 107, D15.
- Gysel, M., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2002. Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 2. Theoretical and experimental hygroscopic properties of laboratory generated aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 36, 63-68.
- Hair, J.F., Anderson, R.E., Tatham, R.L., Black, W.C., 1998. *Multivariate Data Analysis*, International Journal of Pharmaceutics. Prentice Hall.
- Hansen, A.D.A., 2003. *The Aethalometer Manual*. Berkeley, CA, USA: Magee Scientific.
- Harrison, R.M., Pio, C.A., 1981. Apparatus for Simultaneous Size-Differentiated Sampling of Optical and Sub-Optical Aerosols - Application to Analysis of Nitrates and Sulfates. *J. Air*

- Pollut. Control Assoc. 31, 784–787.
- Haywood, J., Boucher, O., 2000. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Rev. Geophys.* 38, 513–543.
- Haywood, J., Francis, P., Dubovik, O., Glew, M., Holben, B., 2003.a. Comparison of aerosol size distributions, radiative properties, and optical depths determined by aircraft observations and Sun photometers during SAFARI 2000. *J. Geophys. Res.* 108,
- Haywood, J., Francis, P., Osborne, S., Glew, M., Loeb, N., Highwood, E., Tanre, D., Myhre, G., Formenti, P., Hirst, E., 2003.b. Radiative properties and direct radiative effect of Saharan dust measured by the C-130 aircraft during SHADE: 1. Solar spectrum. *J. Geophys. Res.* 108, D18.8577
- Haywood, J.M., Francis, P.N., Glew, M.D., Taylor, J.P., 2001. Optical properties and direct radiative effect of Saharan dust: A case study of two Saharan dust outbreaks using aircraft data. *J. Geophys. Res.* 106, 18417.
- Haywood, J.M., Roberts, D.L., Slingo, A., Edwards, J.M., Shine, K.P., 1997. General circulation model calculations of the direct radiative forcing by anthropogenic sulfate and fossil-fuel soot aerosol. *J. Clim.* 10, 1562–1577.
- Heim, M., Mullins, B.J., Umhauer, H., Kasper, G., 2008. Performance evaluation of three optical particle counters with an efficient “multimodal” calibration method. *J. Aerosol Sci.* 39, 1019–1031.
- Heinold, B., Helmert, J., Hellmuth, O., Wolke, R., Ansmann, A., Marticorena, B., Laurent, B., Tegen, I., 2007. Regional modeling of Saharan dust events using LM-MUSCAT: Model description and case studies. *J. Geophys. Res.* 112, D11204.
- Heinold, B., Tegen, I., Esselborn, M., Kandler, K., Knippertz, P., Muller, D., Schladitz, A., Tesche, M., Weinzierl, B., Ansmann, A., Althausen, D., Laurent, B., Massling, A., Muller, T., Petzold, A., Schepanski, K., Wiedensohler, A., 2009. Regional Saharan dust modelling during the SAMUM 2006 campaign. *Tellus Ser. B-Chemical Phys. Meteorol.* 61, 307–324.
- Helgren, D.M., Prospero, J.M., 1987. Wind Velocities Associated with Dust Deflation Events in the Western Sahara. *J. Clim. Appl. Meteorol.* 26, 1147–1151.
- Ho, K.F., Lee, S., Chan, C.K., Yu, J.C., Chow, J.C., Yao, X., 2003. Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Hong Kong. *Atmos. Environ.* 37, 31–39.
- Hoffman, E.J., Duce, R.A., 1977. Organic carbon in marine atmospheric particulate matter: Concentration and particle size distribution. *Geophys. Res. Lett.* 4, 449–452.
- Holben, B.N., Eck, T.F., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J.P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J.A., Kaufman, Y.J., Nakajima, T., Lavenue, F., Jankowiak, I., Smirnov, A., 1998. AERONET—A Federated Instrument Network and Data Archive for Aerosol Characterization. *Remote Sens. Environ.* 66, 1–16.
- Hopke, P., 1991. An Introduction to Receptor Modeling. In: Hopke, P.K. (Ed.), *Data Handling in Science and Technology*. Elsevier Science, New York, pp. 1–10.
- Hoppel, W. A. and Frick, G. M., 1990. Submicron aerosol size distributions measured over the tropical and south Pacific. *Atmos. Environ.*, 24(A), 645–659.
- Hopke, P.K., Cohen, D.D., 2011. Atmospheric Pollution Research Application of receptor modeling methods. *Atmos. Pollut. Res.* 2, 122–125.

- Hsu, N.C., Herman, J.R., Weaver, C., 2000. Determination of radiative forcing of Saharan dust using combined TOMS and ERBE data. *J. Geophys. Res.* 105, 20.649 – 20.661.
- Huang, J., Zhang, C., Prospero, J.M., 2010. African dust outbreaks: A satellite perspective of temporal and spatial variability over the tropical Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 115, D05202.
- Huneus, N., Schulz, M., Balkanski, Y., Griesfeller, J., Prospero, J., Kinne, S., Bauer, S., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Grini, A., Horowitz, L., Koch, D., Krol, M.C., Landing, W., Liu, X., Mahowald, N., Miller, R., Morcrette, J.J., Myhre, G., Penner, J., Perlwitz, J., Stier, P., Takemura, T., Zender, C.S., 2011. Global dust model intercomparison in AeroCom phase i. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 7781–7816.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001. The Scientific Basis: Chap.5- Aerosols, their Direct and Indirect Effects.* Cambridge.
- IPCC, 2013: 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nau.
- Iversen, J.D., White, B.R., 1982. Saltation threshold on Earth, Mars and Venus. *Sedimentology* 29, 111–119.
- Jacob, D.J., 1999. *Atmospheric Transport.* In: *Introduction to Atmospheric Transport.* Princeton University Press, New Jersey, pp. 42–78.
- Jacobson, M.Z., Kaufman, Y.J., 2006. Wind reduction by aerosol particles. *Geophys. Res. Lett.* 33, L24814.
- Jacobson, M.Z., Streets, D.G., 2009. Influence of future anthropogenic emissions on climate, natural emissions, and air quality. *J. Geophys. Res.* 114, D08118.
- Janhäll, S., Andreae, M.O., Pöschl, U., 2010. Biomass burning aerosol emissions from vegetation fires: particle number and mass emission factors and size distributions. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1427-1439.
- Janssen, N.A.H., Hoek, G., Simic-Lawson, M., Fischer, P., van Bree, L., ten Brink, H., Keuken, M., Atkinson, R.W., Anderson, H.R., Brunekreef, B., Cassee, F.R., 2011. Black Carbon as an Additional Indicator of the Adverse Health Effects of Airborne Particles Compared with PM10 and PM2.5. *Environ. Health Perspect.* 119, 1691-1699.
- Jickells, T.D., al., 2005. Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate . *Science.* 308, 67–71.
- Jöller, M., Brunner, T., Obernberger, I., 2005. Modeling of aerosol formation during biomass combustion in grate furnaces and comparison with measurements. *Energy and Fuels* 19, 311–323.
- Jones, C., Mahowald, N., Luo, C., 2003. The Role of Easterly Waves on African Desert Dust Transport. *J. Clim.* 16, 3617–3628.
- Jordan, C.E., Dibb, J.E., Anderson, B.E., Fuelberg, H.E., 2003. Uptake of nitrate and sulfate on dust aerosol during TRACE-P. *Geophys. Res.* 108, 8817.
- Kaaden, N., Massling, A., Schladitz, A., Müller, T., Kandler, K., Schütz, L., Weinzierl, B., Petzold, A., Tesche, M., Leinert, S., Deutscher, C., Ebert, M., Weinbruch, S., Wiedensohler, A., 2009. State of mixing, shape factor, number size distribution, and hygroscopic growth of the

- Saharan anthropogenic and mineral dust aerosol at Tinfou, Morocco. *Tellus B* 61, 51–63.
- Kaiser, H.F., 1958. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika* 23, 187–200.
- Kandler, K., Lieke, K., Benker, N., Emmel, C., Küpper, M., Müller-ebert, D., Ebert, M., Scheuven, D., Schladitz, A., Schütz, L., 2011a. Electron microscopy of particles collected at Praia, Cape Verde, during the Saharan Mineral Dust Experiment: particle chemistry, shape, mixing state and complex refractive index. *Tellus Ser. B Chem. Phys. Meteorol.* 63B, 475–496.
- Kandler, K., Schutz, L., Deutscher, C., Ebert, M., Hofmann, H., Jackel, S., Jaenicke, R., Knippertz, P., Lieke, K., Massling, A., Petzold, A., Schladitz, A., Weinzierl, B., Wiedensohler, A., Zorn, S., Weinbruch, S., 2009. Size distribution, mass concentration, chemical and mineralogical composition and derived optical parameters of the boundary layer aerosol at Tinfou, Morocco, during SAMUM 2006. *Tellus Ser. B-Chemical Phys. Meteorol.* 61, 32–50.
- Kandler, K., Schütz, L., Jäckel, S., Lieke, K., Emmel, C., Müller-ebert, D., Ebert, M., Scheuven, D., Schladitz, A., Šegvić, B., Wiedensohler, A., Weinbruch, S., 2011b. Ground-based off-line aerosol measurements at Praia, Cape Verde, during the Saharan Mineral Dust Experiment: microphysical properties and mineralogy. *Tellus Ser. B Chem. Phys. Meteorol.* 63, 459–474.
- Karanasiou, A., Moreno, N., Moreno, T., Viana, M., De Leeuw, F., Querol, X., 2012. Health effects from Sahara dust episodes in Europe: literature review and research gaps. *Environ. Int.* 47, 107–14.
- Kaufman, Y.J., Koren, I., Remer, L.A., Rosenfeld, D., Rudich, Y., 2005. The effect of smoke, dust, and pollution aerosol on shallow cloud development over the Atlantic Ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 11207–11212.
- Kelly, J.T., Chuang, C.C., Wexler, A.S., 2007. Influence of dust composition on cloud droplet formation. *Atmos. Environ.* 41, 2904–2916.
- Khlystov, A., 2005. Water content of ambient aerosol during the Pittsburgh Air Quality Study. *J. Geophys. Res.* 110, D07S10.
- Kleeman, M.J., Schauer, J.J., Cass, G.R., 2000. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1132–1142.
- Knippertz, P., Ansmann, A., Althausen, D., Müller, D., Tesche, M., Bierwirth, E., Dinter, T., Müller, T., Von Hoyningen-Huene, W., Schepanski, K., Wendisch, M., Heinold, B., Kandler, K., Petzold, A., Schutz, L., Tegen, I., 2009. Dust mobilization and transport in the northern Sahara during SAMUM 2006 - a meteorological overview. *Tellus Ser. B-Chemical Phys. Meteorol.* 61, 12–31.
- Knippertz, P., Fink, A.H., 2006. Synoptic and dynamic aspects of an extreme springtime Saharan dust outbreak. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 132, 1153–1177.
- Knippertz, P., Tesche, M., Heinold, B., Kandler, K., Toledano, C., Esselborn, M., 2011. Dust mobilization and aerosol transport from West Africa to Cape Verde-a meteorological overview of SAMUM-2. *Tellus Ser. B Chem. Phys. Meteorol.* 63, 430–447.
- Kok, J.F., 2011. A scaling theory for the size distribution of emitted dust aerosols suggests climate models underestimate the size of the global dust cycle. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108, 1016–1021.
- Koren, I., 2004. Direct wind measurements of Saharan dust events from Terra and Aqua satellites.

- Geophys. Res. Lett. 31, 10–13.
- Koren, I., Kaufman, Y.J., Washington, R., Todd, M.C., Rudich, Y., Martins, J. V, Rosenfeld, D., 2006. The Bodélé depression: a single spot in the Sahara that provides most of the mineral dust to the Amazon forest. *Env. Res. Lett.* 1, 014005.
- Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R., Seinfeld, J.H., 1999. Ternary nucleation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 104, 26349–26,353.
- Kumar, A., Deshmukh, S.U., 2010. Elemental and organic carbon in ambient air of a major Indian urban community. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 84, 319–321.
- Laj, P., Klausen, J., Bilde, M., Plass-Duelmer, C., Pappalardo, G., Clerbaux, C., Baltensperger, U., Hjorth, J., Simpson, D., Reimann, S., Coheur, P.F., Richter, A., De Maziere, M., Rudich, Y., McFiggans, G., Tørseth, K., Wiedensohler, A., Morin, S., Schulz, M., Allan, J.D., Attie, J.L., Barnes, I., Birmili, W., Cammas, J.P., Dommen, J., Dorn, H.P., Fowler, D., Fuzzi, S., Glasius, M., Granier, C., Hermann, M., Isaksen, I.S.A., Kinne, S., Koren, I., Madonna, F., Maione, M., Massling, A., Moehler, O., Mona, L., Monks, P.S., Müller, D., Müller, T., Orphal, J., Peuch, V.H., Stratmann, F., Tanre, D., Tyndall, G., Riziq, A.A., Van Roozendaal, M., Villani, P., Wehner, B., Wex, H., Zardini, A.A., 2009. Measuring atmospheric composition change. *Atmos. Environ.* 43, 5351–5414.
- Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., Leon, J.F., Mahowald, N.M., 2008. Modeling mineral dust emissions from the Sahara desert using new surface properties and soil database. *J. Geophys. Res.- Atmos* 113, D14218.
- Li, R., Min, Q.L., Harrison, L.C., 2010. A Case Study: The Indirect Aerosol Effects of Mineral Dust on Warm Clouds. *J. Atmos. Sci.* 67, 805–816.
- Linke, C., Mohler, O., Veres, A., Mohacsi, A., Bozoki, Z., Szabo, G., Schnaiter, M., 2006. Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3315–3323.
- Luo, C., Mahowald, N.M., del Corral, J., 2003. Sensitivity study of meteorological parameters on mineral aerosol mobilization, transport, and distribution. *J. Geophys. Res.* 108, 4447.
- Maher, B., Prospero, J.M., Mackie, D., Gaiero, D., Hesse, P.P., Balkanski, Y., 2010. Global connections between aeolian dust, climate and ocean biogeochemistry at the present day and at the last glacial maximum. *Earth-Science Rev.* 99, 61–97.
- Mahowald, N., Luo, C., del Corral, J., Zender, C.S., 2003. Interannual variability in atmospheric mineral aerosols from a 22-year model simulation and observational data. *J. Geophys. Res.* 108, 4352.
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochem. Cycles.* 19, GB4025.
- Mahowald, N.M., Yoshioka, M., Collins, W.D., Conley, A.J., Fillmore, D.W., Coleman, D.B., 2006. Climate response and radiative forcing from mineral aerosols during the last glacial maximum, pre-industrial, current and doubled-carbon dioxide climates. *Geophys. Res. Lett.* 33, L20705.
- Marticorena, B., Bergametti, G., 1995. Modeling the Atmospheric Dust Cycle .1. Design of a Soil-Derived Dust Emission Scheme. *J. Geophys. Res.* 100, 16415–16430.

- Marticorena, B., Bergametti, G., 1996. Two-year simulations of seasonal and interannual changes of the Saharan dust emissions. *Geophys. Res. Lett.* 23, 1921–1924.
- Marticorena, B., Bergametti, G., Aumont, B., Callot, Y., NDoume, C., Legrand, M., 1997. Modeling the atmospheric dust cycle .2. Simulation of Saharan dust sources. *J. Geophys. Res.* 102, 4387–4404.
- Marx, E., Mulholland, G.W., 1983. Size and Refractive Index Determination of Single Polystyrene Spheres. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934).
- Masmoudi, M., Belghith, I., Chaabane, M., 2002. Elemental particle size distributions. Measured and estimated dry deposition in Sfax region (Tunisia). *Atmos. Res.* 63, 209–219.
- Mason, B.H., Moore, C.B., 1982. *Principles of geochemistry*, 4th ed.
- Mbourou, G.N., Bertrand, J.J., Nicholson, S.E., 1997. The Diurnal and Seasonal Cycles of Wind-Borne Dust over Africa North of the Equator. *J. Appl. Meteorol.* 36, 868–882.
- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M.C., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U., Mentel, T.F., Murphy, D.M., O'Dowd, C.D., Snider, J.R., Weingartner, E., 2006. The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 2593–2649.
- McTainsh, G.H., Niching, W.G., Lynch, A.W., 1997. Dust deposition and particle size in Mali, West Africa. *Catena* 29, 307–322.
- Middleton, N.J., Goudie, A.S., 2001. Saharan dust: sources and trajectories. *Trans. Inst. Br. Geogr.* 26, 165–181.
- Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., 2008. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 55, 50–72.
- Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R.S., Carslaw, K., Cooper, O.R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G.J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H.C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I.S.A., Jenkin, M.E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M.G., Lee, J.D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J.J., O'Dowd, C.D., Palmer, P.I., Parrish, D.D., Petzold, A., Platt, U., Poschl, U., Prevot, A.S.H., Reeves, C.E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G.R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, C., von Glasow, R., 2009. Atmospheric composition change - global and regional air quality. *Atmos. Environ.* 43, 5268–5350.
- Moosmüller, H., Chakrabarty, R.K., Arnott, W.P., 2009. Aerosol light absorption and its measurement: A review. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 110, 844–878.
- Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J., Gibbons, W., 2006. Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corridor. *Chemosphere* 65, 261–270.
- Morgan, R.P.C., 1980. *Soil Erosion - Topics in Applied Geography*, Donald Dav. ed. Longman.
- Moulin, C., Chiapello, I., 2004. Evidence of the control of summer atmospheric transport of African dust over the Atlantic by Sahel sources from TOMS satellites (1979-2000). *Geophys.*



- Res. Lett. 31, L02107.
- Moulin, C., Lambert, C.E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y.J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G., Dulac, F., 1998. Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. *J. Geophys. Res.* 103, 13137–13144.
- Muller, K., Lehmann, S., van Pinxteren, D., Gnauk, T., Niedermeier, N., Wiedensohler, A., Herrmann, H., 2010. Particle characterization at the Cape Verde atmospheric observatory during the 2007 RHaMBLe intensive. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 2709–2721.
- Newman, H.R., 2011. The Mineral Industries of Morocco and Western Sahara. In: 2011 Minerals Yearbook. pp. 30.1–30.9.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environ. Health Perspect.* 113, 823–839.
- Ogunjobi, K.O., He, Z., Simmer, C., 2008. Spectral aerosol optical properties from AERONET Sun-photometric measurements over West Africa. *Atmos. Res.* 88, 89–107.
- Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Camoes, F., 2011. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere* 83, 1588–1596.
- Ostro, B., Lipsett, M., Reynolds, P., Goldberg, D., Hertz, A., Garcia, C., Henderson, K.D., Bernstein, L., 2010. Long-term exposure to constituents of fine particulate air pollution and mortality: Results from the California Teachers Study. *Environ. Health Perspect.* 118, 363–369.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 37, 23–35.
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126.
- Peng, R.D., Dominici, F., Pastor-Barriuso, R., Zeger, S.L., Samet, J.M., 2005. Seasonal analyses of air pollution and mortality in 100 US cities. *Am. J. Epidemiol.* 161, 585–594.
- Penner, J.E.; Andreae, M.; Annegarn, H.; Barrie, L.; Feichter, J.; Hegg, D.; Jayaraman, A.; Leaitch, R.; Murphy, D.; Nganga, J.; Pitari, G., 2001. Aerosols, their direct and indirect effects. In: Houghton, J., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguera, M., van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C.A. (Eds.), *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press, New York, pp. 291–336.
- Petters, M.D., Kreidenweis, S.M., 2008. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity - Part 2: Including solubility. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 6273–6279.
- Petters, M.D., Prenni, A.J., Kreidenweis, S.M., DeMott, P.J., 2007. On Measuring the Critical Diameter of Cloud Condensation Nuclei Using Mobility Selected Aerosol. *Aerosol Sci. Technol.* 41, 907–913.
- Pio, C.A., Alves, C., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Preunkert, S., Legrand, M., Gelencser, A., 2007. Composition and source apportionment of atmospheric aerosols in Portugal during the 2003 summer intense forest fire period. *Air Pollut. XV* 101,

- 45–57 597.
- Pio, C.A., Cardoso, J.G., Cerqueira, M.A., Calvo, A., Nunes, T. V., Alves, C.A., Custódio, D., Almeida, S.M., Almeida-Silva, M., 2014. Seasonal variability of aerosol concentration and size distribution in Cape Verde using a continuous aerosol optical spectrometer. *Front. Environ. Sci.* 2, 15.
- Pio, C.A., Castro, L.M., Ramos, M.O., 1994. Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by thermal-optics method. In: Angletti, G., Restilli (Eds.), *Physico Chemical behaviour of Atmospheric Pollutants*, Report EUR 15609/2 EN, European Commission, pp. 706–710.
- Pio, C.A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S., Schock, M., 2007. Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *J. Geophys. Res. D Atmos.* 112, D23S02.
- Pio, C.A., Lopes, D.A., 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *J. Geophys. Res.* 103, 25263–25272.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska - 2. Elemental composition and sources. *J. Geophys. Res.* 103, 19045–19057.
- Polymenakou, P.N., Mandalakis, M., Stephanou, E.G., Tselepidis, A., 2008. Particle Size Distribution of Airborne Microorganisms and Pathogens during an Intense African Dust Event in the Eastern Mediterranean. *Environ. Health Perspect.* 116, 292–296.
- Pope III, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA* 287, 1132–1141.
- Prospero, J.M., Barrett, K., Church, T., Dentener, F., Duce, R.A., Galloway, J.N., Levy, H., Moody, J., Quinn, P., 1996. Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin. *Biogeochemistry* 35, 27–73.
- Prospero, J.M., Blades, E., Mathison, G., Naidu, R., 2005. Interhemispheric transport of viable fungi and bacteria from Africa to the Caribbean with soil dust. *Aerobiologia (Bologna)*. 21, 1–19.
- Prospero, J.M., Carlson, T., 1981. Saharan air outbreaks over the Tropical North Atlantic. *Pure Appl. Geophys.* 119, 677–691.
- Prospero, J.M., Carlson, T.N., 1972. Vertical and areal distribution of Saharan dust over the western equatorial north Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 77, 5255–5265.
- Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S.E., Gill, T.E., 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.* 40, 1002.
- Prospero, J.M., Glaccum, R.A., Nees, R.T., 1981. Atmospheric Transport of Soil Dust from Africa to South-America. *Nature* 289, 570–572.
- Prospero, J.M., Lamb, P.J., 2003. African Droughts and Dust Transport to the Caribbean: Climate Change Implications. *Science*. 302, 1024–1027.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Dingenen, R. Van, Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K.,

- Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. ten, Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* 38, 2579–2595.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.* 44, 1308–1320.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Reche, C., Minguillón, M.C., Ripoll, A., Pandolfi, M., Amato, F., Karanasiou, A., Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Vázquez, R., Plana, F., Dall’Osto, M., De La Rosa, J., Sánchez De La Campa, A., Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., Pio, C., Alados-Arboledas, L., Titos, G., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández Patier, R., 2013. Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: Implications for air quality policy. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 6185–6206.
- Raes, N., Maenhaut, W., Chi, X., Wang, W., Mkoma, S.L., 2009. Characterisation of PM10 atmospheric aerosols for the wet season 2005 at two sites in East Africa. *Atmos. Environ.* 43, 3, 631–639.
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., De La Campa, A.M.S., De La Rosa, J., Dall’Osto, M., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Harrison, R.M., Quincey, P., 2011. New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6207–6227.
- Reguigui, N., Kucera, J., Ben Kraiem, H., 2002. Determination of trace elements in Tunisian soil, desert and beach sand using instrumental Neutron Activation Analysis. *Proc. Int. Symp. Environ. Pollut. Control Waste Manag.* 70–82.
- Reid, J.S., Koppmann, R., Eck, T.F., Eleuterio, D.P., 2005. A review of biomass burning emissions, part II: Intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 799–825.
- Remoundaki, E., Kassomenos, P., Mantas, E., Mihalopoulos, N., Tsezos, M., 2013. Composition and Mass Closure of PM2.5 in Urban Environment (Athens, Greece). *Aerosol Air Qual. Res.* 72–82.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Alarcón, M., Mantilla, E., Ruiz, C.R., 2004. Comparative PM10-PM2.5 source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Sci. Total Environ.* 328, 95–113.
- Rolph, G.D., 2013. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.ready.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD. [WWW Document].
- Rose, D., Gunthe, S.S., Mikhailov, E., Frank, G.P., Dusek, U., Andreae, M.O., Pöschl, U., 2008. Calibration and measurement uncertainties of a continuous-flow cloud condensation nuclei

- counter (DMT-CCNC): CCN activation of ammonium sulfate and sodium chloride aerosol particles in theory and experiment. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 1153-1179.
- Rossi, M.J., 2003. Heterogeneous Reactions on Salts. *Chem. Rev.* 103, 4823-4882.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. In: Rudnick, R.L., Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, Volume 3. Elsevier, pp. 1-64.
- Rundell, K.W., Hoffman, J.R., Caviston, R., Bulbulian, R., Hollenbach, A.M., 2007. Inhalation of ultrafine and fine particulate matter disrupts systemic vascular function. *Inhal Toxicol* 19, 133-140.
- Russell, L.M., 2003. Aerosol organic-mass-to-organic-carbon ratio measurements. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2982-2987.
- Sabre, M., Lopez, M., Alfaro, S., Rajot, J., Gomes, L., 1997. Characterization of the fine dust particle production process by wind erosion for two types of bare soil surfaces. *Proc. Wind Eros. An Int. Symp. Manhattan, KS*.
- Salvador, P., Almeida, S.M., Cardoso, J., Almeida-Silva, M., Nunes, T., Cerqueira, M., Alves, C., Reis, M.A., Chaves, P.C., Artíñano, B., Pio, C., 2016. Composition and origin of PM10 in Cape Verde: Characterization of long-range transport episodes. *Atmos. Environ.* 127, 326-339.
- Salve, P.R., Krupadam, R.J., Wate, S.R., 2007. A study on major inorganic ion composition of atmospheric aerosols. *J. Environ. Biol.* 28, 241-244.
- Satheesh, S.K., Moorthy, K.K., 2005. Radiative effects of natural aerosols: A review. *Atmos. Environ.* 39, 2089-2110.
- Savoie, D.L., 2002. Marine biogenic and anthropogenic contributions to non-sea-salt sulfate in the marine boundary layer over the North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 107, 4356.
- Schauer, J.J., 2003. Evaluation of elemental carbon as a marker for diesel particulate matter. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 13, 443-453.
- Schepanski, K., Tegen, I., Macke, A., 2009. Saharan dust transport and deposition towards the tropical northern Atlantic. *Atmos. Chem. Phys* 9, 1173-1189.
- Schladitz, A., Müller, T., Nowak, A., Kandler, K., Lieke, K., Massling, A., Wiedensohler, A., 2011. In-situ aerosol characterization at Cape Verde. Part 1: Particle number size distributions, hygroscopic growth, and state of mixing of the marine and Saharan dust aerosol. *Tellus B* 63, 531-548.
- Schulz, H., Harder, V., Ibalá-Mulli, A., Khandoga, A., Koenig, W., Krombach, F., Radykewicz, R., Stampfl, A., Thorand, B., Peters, A., 2005. Cardiovascular effects of fine and ultrafine particles. *J Aerosol Med* 18, 1-22.
- Schulz, M., Balkanski, Y., Guelle, W., Dulac, F., 1998. Role of aerosol size distribution and source location in a three-dimensional simulation of a Saharan dust episode tested against satellite derived optical thickness. *J. Geophys. Res.* 103, 10579-10592.
- Schutz, L., Jaenicke, R., 1974. Particle Number and Mass Distributions above 10-4 Cm Radius in Sand and Aerosol of Sahara Desert. *J. Appl. Meteorol.* 13, 863-870.
- Schutz, L., Rahn, K.A., 1982. Trace-element concentrations in erodible soils. *Atmos. Environ.* 16, 171-176.
- Schutz, L., Seibert, M., 1987. Mineral Aerosols and Source Identification. *J. Aerosol Sci.* 18, 1-&.

- Schwartz, J., 1993. Particulate Air-Pollution and Chronic Respiratory-Disease. *Environ. Res.* 62, 7–13.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Shao, Y., 2001. A model for mineral dust emission. *J. Geophys. Res.* 106, 20.239–20.254.
- Shao, Y., Raupach, M.R., Leys, J.F., 1996. A model for predicting aeolian sand drift and dust entrainment on scales from paddock to region. *Aust. J. Soil Res.* 34, 309–342.
- Shao, Y.P., Lu, H., 2000. A simple expression for wind erosion threshold friction velocity. *J. Geophys. Res.* 105, 22437–22443.
- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochemistry*. 17, 129–162.
- Slowik, J.G., Cziczo, D.J., Abbatt, J.P.D., 2011. Analysis of cloud condensation nuclei composition and growth kinetics using a pumped counterflow virtual impactor and aerosol mass spectrometer. *Atmos. Meas. Tech.* 4, 1677–1688.
- Sokolik, I.N., Toon, O.B., 1996. Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature* 381, 681–683.
- Stieb, D.M., Judek, S., Burnett, R.T., 2002. Meta-analysis of time-series studies of air pollution and mortality: effects of gases and particles and the influence of cause of death, age, and season. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 52, 470–484.
- Sullivan, R.C., Guazzotti, S.A., Sodeman, D.A., Tang, Y., Carmichael, G.R., Prather, K.A., 2007. Mineral dust is a sink for chlorine in the marine boundary layer. *Atmos. Environ.* 41, 7166–7179.
- Sultan, B., Labadi, K., Gu??gan, J.F., Janicot, S., 2005. Climate drives the meningitis epidemics onset in West Africa. *PLoS Med.* 2, 0043–0049.
- Surratt, J.D., Gómez-González, Y., Chan, A.W.H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2008. Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol. *J. Phys. Chem. A* 112, 8345–8378.
- Swap, R., Ulanski, S., Cobbett, M., Garstang, M., 1996. Temporal and spatial characteristics of Saharan dust outbreaks. *J. Geophys. Res.* 101, 4205–4220.
- Tanaka, T.Y., Chiba, M., 2006. A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget. *Glob. Planet. Change* 52, 88–104.
- Tang, I.N., Wong, W.T., Munkelwitz, H.R., 1981. The relative importance of atmospheric sulfates and nitrates in visibility reduction. *Atmos. Environ.* 1967 15, 2463–2471.
- Tanré, D., Haywood, J., Pelon, J., Léon, J.F., Chatenet, B., Formenti, P., Francis, P., Goloub, P., Highwood, E.J., Myhre, G., 2003. Measurement and modeling of the Saharan dust radiative impact: Overview of the Saharan Dust Experiment (SHADE). *J. Geophys. Res.* 108, 8574.
- Tegen, I., 2003. Modeling the mineral dust aerosol cycle in the climate system. *Quat. Sci. Rev.* 22, 1821–1834.
- Tegen, I., Fung, I., 1994. Modeling of Mineral Dust in the Atmosphere - Sources, Transport, and Optical-Thickness. *J. Geophys. Res.* 99, 22897–22914.

- Tegen, I., Fung, I., 1995. Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification. *J. Geophys. Res.* 100, 18707–18726.
- Tegen, I., Harrison, S.P., Kohfeld, K., Prentice, I.C., Coe, M., Heimann, M., 2002. Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: Results from a model study. *J. Geophys. Res.* 107, 4576.
- Tegen, I., Heinold, B., Todd, M., Helmert, J., Washington, R., Dubovik, O., 2006. Modelling soil dust aerosol in the Bod'él'e depression during the BoDEx campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 4345–4359.
- Tegen, I., Werner, M., Harrison, S.P., Kohfeld, K.E., 2004. Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission. *Geophys. Res. Lett.* 31, L05105.
- Terrence J. Toy, George R. Foster, K.G.R., 2002. *Soil Erosion: Processes, Prediction, Measurement, and Control*. John Wiley & Sons, Inc.
- Thomson, M.C., Molesworth, A.M., Djingarey, M.H., Yameogo, K.R., Belanger, F., Cuevas, L.E., 2006. Potential of environmental models to predict meningitis epidemics in Africa. *Trop. Med. Int. Health* 11, 781–788.
- Thurston, G.D., Ito, K., Lall, R., 2011. A Source Apportionment of U.S. Fine Particulate Matter Air Pollution. *Atmos. Environ.* (1994). 45, 3924–3936.
- Thurston, G.D., Spengler, J.D., 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmos. Environ. - Part A Gen. Top.* 19, 9–25.
- Todd, M.C., Washington, R., Martins, J. V., Dubovik, O., Lizcano, G., M'Bainayel, S., Engelstaedter, S., 2007. Mineral dust emission from the Bodélé Depression, northern Chad, during BoDEx 2005. *J. Geophys. Res.* 112, D06207.
- Tsai, Y.I., Kuo, S.C., Lee, W.J., Chen, C.L., Chen, P.T., 2007. Long-term visibility trends in one highly urbanized, one highly industrialized, and two Rural areas of Taiwan. *Sci. Total Environ.* 382, 324–341.
- Tsyro, S.G., 2005. To what extent can aerosol water explain the discrepancy between model calculated and gravimetric PM10 and PM2.5? *Atmos. Chem. Phys.* 5, 515–532.
- Turekian, V.C., Macko, S.A., Keene, W.C., 2003. Concentrations, isotopic compositions, and sources of size-resolved, particulate organic carbon and oxalate in near-surface marine air at Bermuda during spring. *J. Geophys. Res.* 108, 4157.
- Turner, M.C., Krewski, D., Pope III, C.A., Chen, Y., Gapstur, S.M., Thun, M.J., 2011. Long-term ambient fine particulate matter air pollution and lung cancer in a large cohort of never-smokers. *Am J Respir Crit Care Med* 184, 1374–1381.
- Turpin, B.J., Cary, R.A., Huntzicker, J.J., 1990. An Insitu, Time-Resolved Analyzer for Aerosol Organic and Elemental Carbon. *Aerosol Sci. Technol.* 12, 161–171.
- Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species Contributions to PM2.5 Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Sci. Technol.* 31, 602–610.
- Usher, C.R., Michel, A.E., Grassian, V.H., 2003. Reactions on mineral dust. *Chem. Rev.* 103, 4883–4939.

- Viana, M., Maenhaut, W., Chi, X., Querol, X., Alastuey, A., 2007. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies. *Atmos. Environ.* 41, 315–326.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Ballester, F., Llop, S., Esplugues, A., Fernandez-Patier, R., dos Santos, S.G., Herce, M.D., 2008. Characterising exposure to PM aerosols for an epidemiological study. *Atmos. Environ.* 42, 1552–1568.
- Virkkula, A., Teinila, K., Hillamo, R., Kerminen, V.M., Saarikoski, S., Aurela, M., Viidanoja, J., Paatero, J., Koponen, I.K., Kulmala, M., 2006. Chemical composition of boundary layer aerosol over the Atlantic Ocean and at an Antarctic site. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3407–3421.
- Wang, Z., King, S.M., Freney, E., Rosenoern, T., Smith, M.L., Chen, Q., Kuwata, M., Lewis, E.R., Pöschl, U., Wang, W., Buseck, P.R., Martin, S.T., 2010. The Dynamic Shape Factor of Sodium Chloride Nanoparticles as Regulated by Drying Rate. *Aerosol Sci. Technol.* 44, 939–953.
- Warneck, P., 2000. Chapter 7. The Atmospheric Aerosol. In: *Chemistry of the Natural Atmosphere*. pp. 347–450.
- Washington, R., Todd, M.C., 2005. Atmospheric controls on mineral dust emission from the Bodélé Depression, Chad : The role of the low level jet. *Geophys. Res. Lett.* 32, 17.
- Washington, R., Todd, M.C., Lizcano, G., Tegen, I., Flamant, C., Koren, I., Ginoux, P., Engelstaedter, S., Bristow, C.S., Zender, C.S., Goudie, A.S., Warren, A., Prospero, J.M., 2006. Links between topography, wind, deflation, lakes and dust: The case of the Bodélé Depression, Chad. *J. Geophys. Res.* 33, L09401.
- Watson, J.G., 2002. Visibility: Science and Regulation. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 52, 628–713.
- Watson, J.G., Zhu, T., Chow, J.C., Engelbrecht, J., Fujita, E.M., Wilson, W.E., 2002. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49, 1093–1136.
- Wedepohl, K.H., 1994. The Composition of the Continental Crust. *Mineral. Mag.*
- WHO, 2006. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005 - Summary of risk assessment.
- Yaka, P., Sultan, B., Broutin, H., Janicot, S., Philippon, S., Fourquet, N., 2008. Relationships between climate and year-to-year variability in meningitis outbreaks: a case study in Burkina Faso and Niger. *Int. J. Health Geogr.* 7, 34.
- Yuan, C.S., Lee, C.G., Liu, S.H., Chang, J. cheng, Yuan, C., Yang, H.Y., 2006. Correlation of atmospheric visibility with chemical composition of Kaohsiung aerosols. *Atmos. Res.* 82, 663–679.
- Zender, C.S., Bian, H.S., Newman, D., 2003. Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *J. Geophys. Res.- Atmos* 108, 4416.
- Zender, M.U., Miller, R.L., Tegen, I., 2004. Quantifying Mineral Dust Mass Budgets: Terminology, Constraints, and Current Estimates. *Eos (Washington. DC)*. 85, 509–512.
- Zhang, L., Gong, S., Padro, J., Barrie, L., 2001. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmos. Environ.* 35, 549–560.
- Zhang, R., Tao, J., Ho, K.F., Shen, Z., Wang, G., Cao, J., Liu, S., Zhang, L., Lee, S.C., 2012. Characterization of Atmospheric Organic and Elemental Carbon of PM<sub>2.5</sub> in a Typical Semi-

- Arid Area of Northeastern China. *Aerosol Air Qual. Res.* 792–802.
- Zhang, R.-J., Cao, J.-J., Lee, S.-C., Shen, Z.-X., Ho, K.-F., 2007. Carbonaceous aerosols in PM10 and pollution gases in winter in Beijing. *J. Environ. Sci. (China)* 19, 564–571.
- Zhang, Y., Carmichael, G.R., 1999. The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia - A model study. *J. Appl. Meteorol.* 38, 353–366.
- Zhuang, H., Chan, C.K., Fang, M., Wexler, A.S., 1999. Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles. *Atmos. Environ.* 33, 4223–4233.



---

## SÍTIOS WEB (URL)

- URL 1: [http://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair/outdoorair\\_agg/en/index.html](http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_agg/en/index.html) (acedido em 09/12/2012).
- URL 2: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm> (acedido em 09/12/2012)
- URL 3: [http://www.cesam.ua.pt/cv\\_dust](http://www.cesam.ua.pt/cv_dust)
- URL 4: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/640047/West-Áfrican-monsoon> (acedido em 14/03/2013).
- URL 5: <http://www.ipcc.ch/pdf/glossary/tar-ipcc-terms-en.pdf> (acedido em 27/09/2012).
- URL 6: Cabo Verde: Companhia aérea cabo-verdiana cancela voos devido à bruma. Agência Angola Press, 11.mai.2007. [Consultado em 04/11/2013]. Disponível na web: [http://www.portalangop.co.ao/angola/pt\\_pt/noticias/africa/2007/4/19/Cabo-Verde-Companhia-aerea-cabo-verdiana-cancela-voos-devido-bruma,f7ad6b26-80a7-4937-b45a-5c6447868598.html](http://www.portalangop.co.ao/angola/pt_pt/noticias/africa/2007/4/19/Cabo-Verde-Companhia-aerea-cabo-verdiana-cancela-voos-devido-bruma,f7ad6b26-80a7-4937-b45a-5c6447868598.html).
- URL 7: JSD (08.fev.2012). Cabo Verde - Bruma seca cancela voos domésticos e internacionais, dois voos da TAP cancelados. [Consultado em 04/11/2013]. Disponível na web: [http://noticias.sapo.pt/internacional/artigo/bruma-seca-cancela-voos-domesticos-e-internacionais-dois-voos-da-tap-cancelados\\_13771596.html](http://noticias.sapo.pt/internacional/artigo/bruma-seca-cancela-voos-domesticos-e-internacionais-dois-voos-da-tap-cancelados_13771596.html).
- URL 8: Bruma seca parou embarcações e aviões em Cabo Verde. RFI-português, 08.jan.2013. [Consultado em 04/11/2013]. Disponível na web: <http://www.portugues.rfi.fr/africa/20130108-bruma-espessa-parou-embarcacoes-e-avioes>.
- URL 9: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php> (acedido em 10/06/2013).
- URL 10: <http://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>.
- URL 11: <https://aeronet.gsfc.nasa.gov/>.
- URL 12: [http://www.minsaude.gov.cv/index.php/documentos/cat\\_view/34-documentacao/61-relatorio-estatistico](http://www.minsaude.gov.cv/index.php/documentos/cat_view/34-documentacao/61-relatorio-estatistico)
- URL 13: NCD Country Profiles, OMS (2011). [Consultado em 08/09/2015]. Disponível na web: [http://www.who.int/nmh/countries/cpv\\_en.pdf?ua=1](http://www.who.int/nmh/countries/cpv_en.pdf?ua=1).

---

## **ANEXOS**

**Anexo 1:** Composição da equipa de investigação CV-Dust.

<b>Nome</b>	<b>Cargo/função</b>	<b>Tarefas <sup>(1)</sup></b>
Casimiro Pio	Investigador Responsável	1, 2, 3 e 4
Alexandre Caseiro	Investigador	1
Denise Terroso	Investigador	1 e 3
Fernando Rocha	Investigador	1 e 3
Ho Dung	Investigador	1 e 3
Jesus Tomás	Investigador	1, 3 e 4
Joana Ferreira	Investigador	1 e 4
João Cardoso	Bolseiro	1, 2 e 3
Maria do Carmo Freitas	Investigador	1 e 3
Marina Silva	Bolseiro	1, 3 e 4
Mário Cerqueira	Investigador	1 e 3
Oxana Tchepel	Investigador	1 e 4
Susana Almeida	Investigador	1, 3 e 4
Teresa Nunes	Investigador	1, 2 e 3
Timóteo Siteo	Bolseiro	3
Maria Dionísio	Outro	3
Carla Gama	Bolseira	4
Danilo Custódio	Bolseiro	3

(1): Ver descrição na seção 1.2.